THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE SPECIALITE

(CHIMIE MINERALE)

par

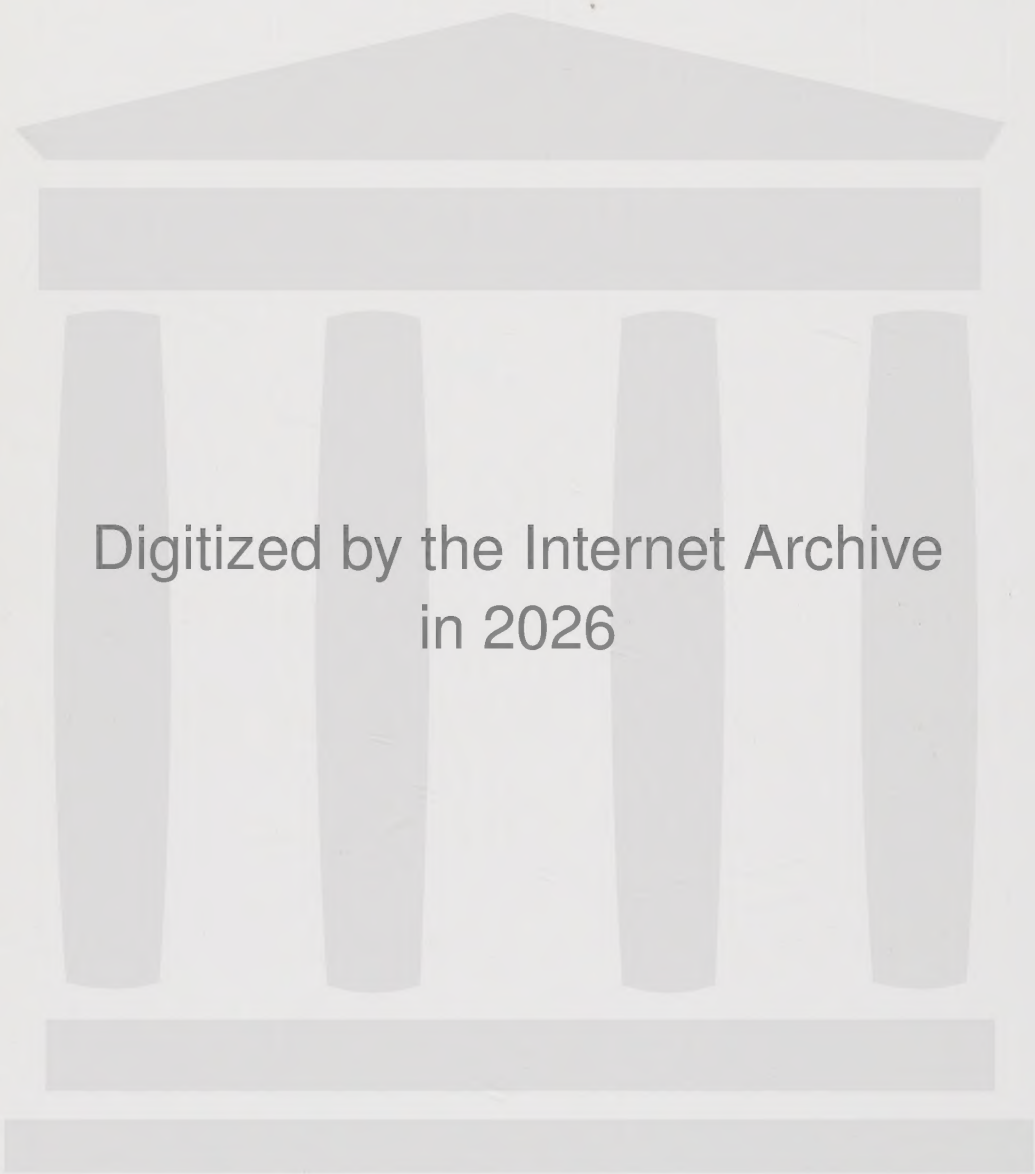
Alain GALERIE

Etude cinétique comparative de l'oxydation du plomb et du titane par l'oxygène et les oxydes d'azote (II) et (IV)

Soutenue le 20 janvier 1972 devant la Commission d'examen

J. BESSON — Président

L. BONNETAIN, M. AZZOPARDI — Examinateurs


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533909_0010

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE SPECIALITE

(CHIMIE MINERALE)

par

Alain GALERIE

Etude cinétique comparative de l'oxydation du plomb et du titane par l'oxygène et les oxydes d'azote (II) et (IV)

Soutenue le 20 janvier 1972 devant la Commission d'examen

J. BESSON — Président

L. BONNETAIN, M. AZZOPARDI — Examinateurs

UNIV.
LEIDEN,
BIBL.

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

****

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie Papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale

MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique
	GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et Physiologie végétale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Mle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques pures
MM.	MALGRANGE Bernard	Mathématiques pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN NOEL Pierre	Séméiologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques pures
	PEBAY PEROULA J.C.	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie

M. VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M. VERAIN André	Physique
Mme VEYRET Germaine	Géographie
MM. VEYRET Paul	Géographie
VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. BULLEMER Bernhard	Physique
RADHAKRISHNA Pidatala	Thermodynamique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. AUBERT Guy	Physique
BEAUDOING André	Pédiatrie
BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
BIARREZ Jean-Pierre	Mécanique
BONNETAIN Lucien	Chimie Minérale
Mme BONNIER Jane	Chimie générale
MM. CARLIER Georges	Biologie végétale
COHEN Joseph	Electrotechnique
COUMES André	Radioélectricité
DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
DEPORTES Charles	Chimie minérale
DESRE Pierre	Métallurgie
DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
GEINDRE Michel	Electroradiologie
GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
GLENAT René	Chimie organique
HACQUES Gérard	Calcul numérique
JANIN Bernard	Géographie
Mme KAHANE Josette	Physique
MM. MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
REVOL Michel	Urologie
REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
ROBERT André	Chimie papetière
SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
SARROT REYNAULD Jean	Géologie
SIBILLE Robert	Construction Mécanique
SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme SOUTIF Jeanne	Physique générale
M. VALENTIN Jacques	Physique nucléaire

MAITRE DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mle AGNIUS DELORD C.	Physique pharmaceutique
ALARY Josette	Chimie analytique
MM. AMBLARD Pierre	Dermatologie
AMBROISE THOMAS P.	Parasitologie

MM.	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques pures
MM.	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques(CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
	BOUVARD Maurice	Mécanique des Fluides
	BRIERE Georges	Physique expérimentale
	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD J.P.	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Francis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI J.	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GENSAC Pierre	Botanique
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOLY Jean-René	Mathématiques pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques pures
	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeanine	Physique
MM.	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noel	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique nucléaire
	LONGEQUEUE J. P.	Physique nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN BOUYER M.	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du Solide
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)

MM.	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mle	PIERY Yvette	Biologie animale
	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	ROUGEMONT (DE) J.	Neuro-Chirurgie
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

A Monsieur le Professeur J. BESSON

Témoignage de profonde gratitude

A ma femme

A mes parents

Le travail qui fait l'objet de ce mémoire a été réalisé dans les laboratoires de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie - Institut National Polytechnique de Grenoble.

Je tiens ici à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur J. BESSON qui m'a accueilli en tant que directeur de cette Ecole dans son laboratoire et qui m'a fait bénéficier de son expérience incontestée en Chimie Minérale et plus particulièrement en cinétique hétérogène.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur L. BONNETAIN, directeur actuel de l'Ecole, pour la confiance qu'il m'a témoignée ainsi que pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail.

C'est Monsieur M. AZZOPARDI, Maître-Assistant à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, qui m'a proposé le sujet de cette thèse. Il a su orienter le cours de mes recherches avec une simplicité et une discrétion qui sont tout à son honneur, et je l'en remercie vivement.

Je remercie également tous mes camarades de laboratoire et en particulier Messieurs P. SARRAZIN (mon chef d'équipe !) et M. CAILLET pour le concours qu'ils m'ont apporté à travers de très nombreuses discussions.

Enfin, ce travail n'aurait pu être réalisé sans la participation de Mesdammes FABRY et FAUDOU, pour la partie dactylographique, de Messieurs FAVRE, RONDET, ESPAGNAC, PANINE et PASSIER pour la partie technique et de Monsieur J.P.SENEBIER pour les schémas. Je les remercie tous très sincèrement.

ETUDE COMPARATIVE DE L'OXYDATION DU PLOMB ET DU TITANE PAR L'OXYGENE ET LES OXYDES D'AZOTE (II) et (IV)

I N T R O D U C T I O N

Le grand nombre de travaux consacrés à l'étude cinétique des réactions d'oxydation du type :

Métal + Oxygène → Oxyde

conduit maintenant les auteurs à s'intéresser à l'action des gaz oxydants, autres que l'oxygène.

L'utilisation de tels gaz peut apporter des précisions intéressantes sur les phénomènes d'oxydation, surtout si l'on prend soin de comparer les résultats obtenus avec plusieurs d'entre eux.

Cette comparaison est surtout instructive si l'action de ces différents gaz conduit au même produit superficiel, car elle porte alors sur les deux types de réactions hétérogènes :

- avec dégagement gazeux
- sans dégagement gazeux

Nous n'employons pas pour schématiser ces réactions la formulation utilisée par PELLOUX (1) et développée par PAULEAU (2). Dans cette formulation en effet, le gaz composé est désigné par $G'_{a}G_{a'}$, a et a' étant les valences respectives de G et G', alors que les coefficients stoéchiométriques sont seulement proportionnels (mais non égaux nécessairement) aux valences.

Dans ces conditions, nous appelons $M_{a}G_{b}$ le produit de la réaction et $G'_{x}G_{y}$ le gaz composé réagissant, x et y étant

ici les coefficients stoéchiométriques réels de la molécule considérée.

L'équation de réaction s'écrit alors :

$$G'_x G_y + \frac{ay}{b} M \rightleftarrows \frac{y}{b} M_a G_b + \frac{x}{2} G'_2 \qquad (1)$$

Les valences des éléments G, G' et M seront notées g, g' et m (bg = am).

Cette équation est très générale. On peut en effet, en choisissant correctement les coefficients retrouver les deux types de réactions hétérogènes signalées plus haut.

Exemple :

x = 0

y = 2

L'équation devient :

$$G_2 + \frac{2a}{b} M \rightarrow \frac{2}{b} M_a G_b \text{ (réaction sans dégagement gazeux)}$$

A partir de cette formulation, nous avons écrit tous les processus élémentaires pouvant entrer en jeu et recalculé les vitesses dans tous les cas où l'un de ces processus devient limitant. Le principe de ce calcul a été décrit antérieurement (3). Les résultats sont consignés en annexe, à la fin de ce mémoire. Dans ce calcul et dans ce qui suit nous supposons les défauts diffusants neutres.

On note qu'il existe deux cas où la vitesse de la réaction (1) ne dépend ni de x, ni de y, ni des constantes d'adsorption et de demi-réaction externe k'_a, K_a, k'_e et K_e. Dans ces deux cas, cette vitesse est donc indépendante du gaz réagissant choisi, à condition, bien sûr, que ce soit toujours le même produit $M_a G_b$ qui soit formé.

Ces deux cas sont les suivants :

1er cas : $M_a G_b$ est du type n et le processus limitant est la diffusion (loi cinétique parabolique).

On désignera par V_e le volume équivalent du solide M_aG_b, par D le coefficient de diffusion de ses défauts ponctuels de structure, par K_i^* la constante d'équilibre de la demi-réaction interne écrite suivant le type de défaut .

$$\frac{a}{b}\ M \rightleftarrows \frac{a}{b} <M^{m+}>^{o}_{m+} + <ge^->^{o}_{g-} \qquad (2)$$

ou :

$$M \rightleftarrows (M) \qquad (2')$$

La constante de vitesse parabolique(*) k est alors donnée par l'expression :

$$\boxed{k = \frac{2}{\alpha} V_e\ D\ K_i^*}$$

Dans cette expression, $\alpha = 1$ si la particule diffusante est la lacune anionique (réaction 2) et $\alpha = \frac{a}{b}$ si la particule diffusante est l'interstitiel métallique (réaction 2').

2ème cas : M_aG_b est du type n et le processus limitant est la demi-réaction interne (loi cinétique linéaire).

La constante de vitesse linéaire est alors donnée par l'expression :

$$\boxed{k = \frac{1}{\alpha} k_i' V_e}$$

k_i' représente ici la constante de vitesse de création soit des lacunes $<ge^->^{o}_{g-}$ par la demi-réaction interne (2), soit des interstitiels (M) par la demi-réaction (2').

Ces deux résultats assez inattendus sont cependant très logiques : en effet, la croissance des couches d'oxydes semi-conducteurs du type n se fait par migration de défauts cristallins créés à l'interface interne. La nature et la concentration de ces défauts ne dépendent donc pas de l'atmosphère gazeuse.

(*) *définie par la loi cinétique* : $y^2 = kt$

De plus, dans le cas des processus de diffusion et de demi-réaction interne, et dans ces deux cas seulement, le calcul montre que la concentration en défauts à l'interface externe n'intervient pas.

En résumé, on peut donc prévoir que la vitesse de croissance d'une couche d'oxyde semi-conducteur du type n, régie par un processus de diffusion ou de demi-réaction interne, est indépendante de la nature du gaz oxydant.

C'est ce que nous avons cherché à vérifier par l'expérience. Nous avons donc choisi des métaux susceptibles de fournir avec différents gaz oxydants des oxydes de type n et dont les lois d'oxydation par l'oxygène soient paraboliques (régimes de diffusion).

En effet, on ne connaît pas de couple métal-gaz dont la vitesse de réaction soit régie par un processus de demi-réaction interne.

Comme nous le verrons, le plomb et le titane semblaient être adaptés à ces exigences.

Les gaz choisis pour cette étude sont .

- l'oxygène
- le monoxyde d'azote
- le dioxyde d'azote

Ces gaz sont intéressants pour plusieurs raisons .

- leur structure moléculaire est simple (3 atomes au maximum),

- l'élément associé à l'oxygène est gazeux et ne produit donc pas de dépôt gênant au cours de réaction,

- ce sont des constituants des fumées atmosphériques (NO_2) ou des gaz d'échappement des tuyères de fusées (NO). L'étude de leur pouvoir corrosif est donc à l'ordre du jour.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à l'étude des techniques expérimentales utilisées.

Dans les deuxième et troisième chapitres, nous exposons les résultats obtenus respectivement avec le plomb et le titane.

Chapitre I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1 - MISE EN OEUVRE DES MATIERES PREMIERES

1 - Les gaz

L'oxygène et le *monooxyde d'azote* proviennent de bouteilles du commerce. L'oxygène contient moins de 20 ppm d'impuretés : nous l'utilisons donc tel quel. Par contre, nous procédons à une purification du monooxyde d'azote par refroidissement à -80°C, qui élimine surtout le dioxyde d'azote et l'ammoniac.

Après purification, le gaz contient moins de 2 % d'impuretés.

Le *dioxyde d'azote* est préparé par oxydation du monooxyde par un excès d'oxygène. Le mélange O_2-NO_2 obtenu est refroidi à -80°C pour solidifier le dioxyde d'azote. L'oxygène est évacué par pompage. L'opération est répétée plusieurs fois afin d'éliminer totalement l'oxygène.

On peut voir sur les figures 1 et 2 le dispositif expérimental utilisé.

Le gaz purifié est stocké dans un ballon de réserve qui peut être raccordé à la thermobalance.

2 - Les échantillons métalliques

Le *plomb* utilisé se présente sous la forme de poudres fines permettant d'obtenir un maximum de surface pour une masse minimale. Il provient de deux origines :

- Pb Koch Light 99,999 %
- Pb Alfa Inorganics 99,9999 %

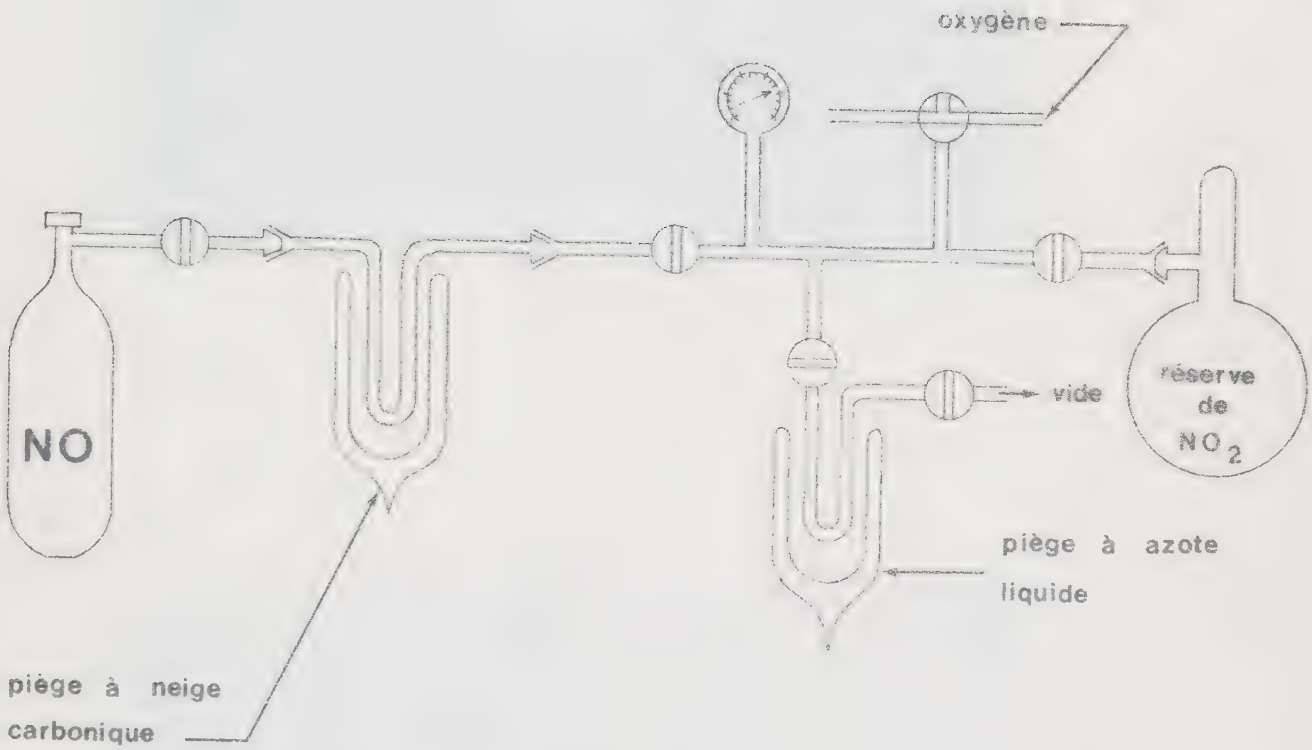


FIG. 1 : dispositif de préparation de NO_2

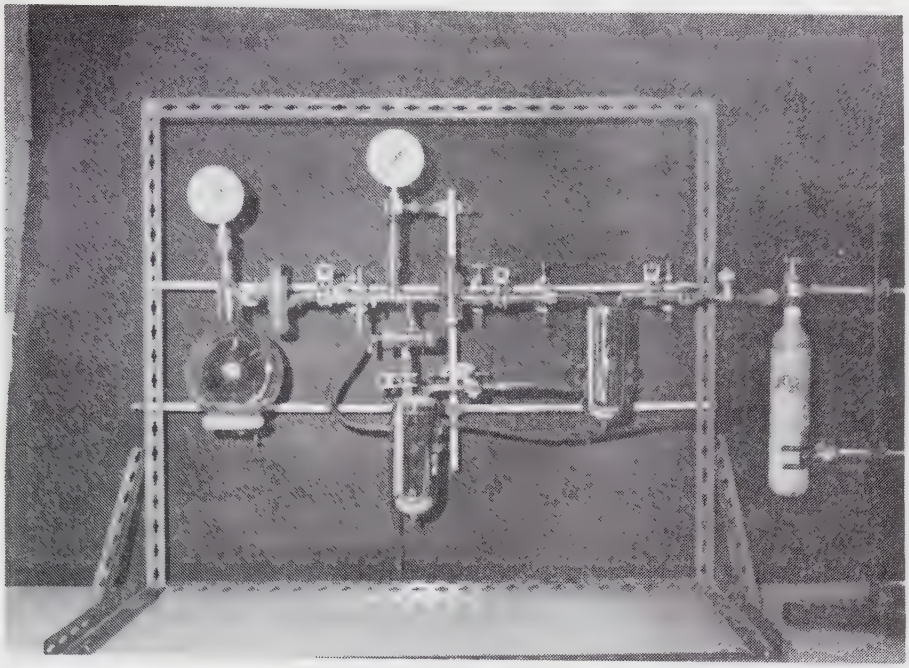


FIG. 2

FIG. 3

Les grains de l'une ou l'autre de ces deux poudres sont loin d'être des sphères parfaites. Le rapport entre leur diamètre approximatif mesuré au microscope et le diamètre qu'ils auraient s'ils étaient sphériques est très différent de 1 comme le montre le tableau suivant :

Tableau I

Provenance	S_{BET} (m^2/g)	$d_{mesuré}$ (μ)	$d_{calc.}$ (μ)	$\frac{d_{mes.}}{d_{calc.}}$
Koch Light	0,2	≃ 13	2,5	≃ 5,2
Alfa Inorganics	0,04	≃ 40	12.0	≃ 3,3

La figure 3 nous montre l'aspect des grains du métal Alfa Inorganics.

Le *titane* nous a été fourni sous forme de feuilles de deux épaisseurs :

- 1,1 mm (titane Koch Light)
- 0,4 mm (titane Ugine Kuhlmann)

Dans les deux cas, le métal a une pureté supérieure à 99,9 %.

Avant d'être introduits dans la thermobalance, les échantillons sont plongés quelques secondes dans un bain de composition (4) :

- 10 % HF
- 45 % HNO_3
- 45 % H_2O

puis rincés abondamment à l'eau.

2 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Les courbes cinétiques sont obtenues par thermogravimétrie continue.

1 - La thermobalance Mc. Bain

L'emploi d'une thermobalance à ressort de silice est obligatoire pour travailler en atmosphère corrosive.

Ce type de thermobalance a été décrit dans de nombreux mémoires (5)(6)(7). Rappelons seulement quelques points fondamentaux inhérents à l'emploi du ressort de silice :

- la thermostatisation du ressort doit être aussi soignée que possible (variation de température inférieure à 0,1°C)

- l'emploi d'une atmosphère dynamique est pratiquement interdite

- le tracé des courbes, représentant la vitesse de la réaction en fonction de la pression gazeuse, est très délicat : la limite supérieure du domaine de pressions explorable se situe généralement aux environs de 250 torrs. En prenant un certain nombre de précautions, on peut arriver à travailler jusqu'à 400 torrs comme nous l'avons fait dans cette étude. Malgré tout, pour cette pression, les courants de convection naturels obligent à utiliser des échantillons dont la masse avoisine la charge maximale du ressort.

Dans le cas où les conditions optimales sont réunies la sensibilité de cette thermobalance est de l'ordre de 50 µg pour un ressort de constante 0,3 mm/mg.

Un schéma et une vue d'ensemble de l'appareillage sont reproduits sur les figures 4 et 5.

L'enceinte réactionnelle est constituée d'un tube de quartz de diamètre extérieur 30 mm. Ce tube est chauffé par un four 1050° à tige dilatable. Un refroidissement du corps du

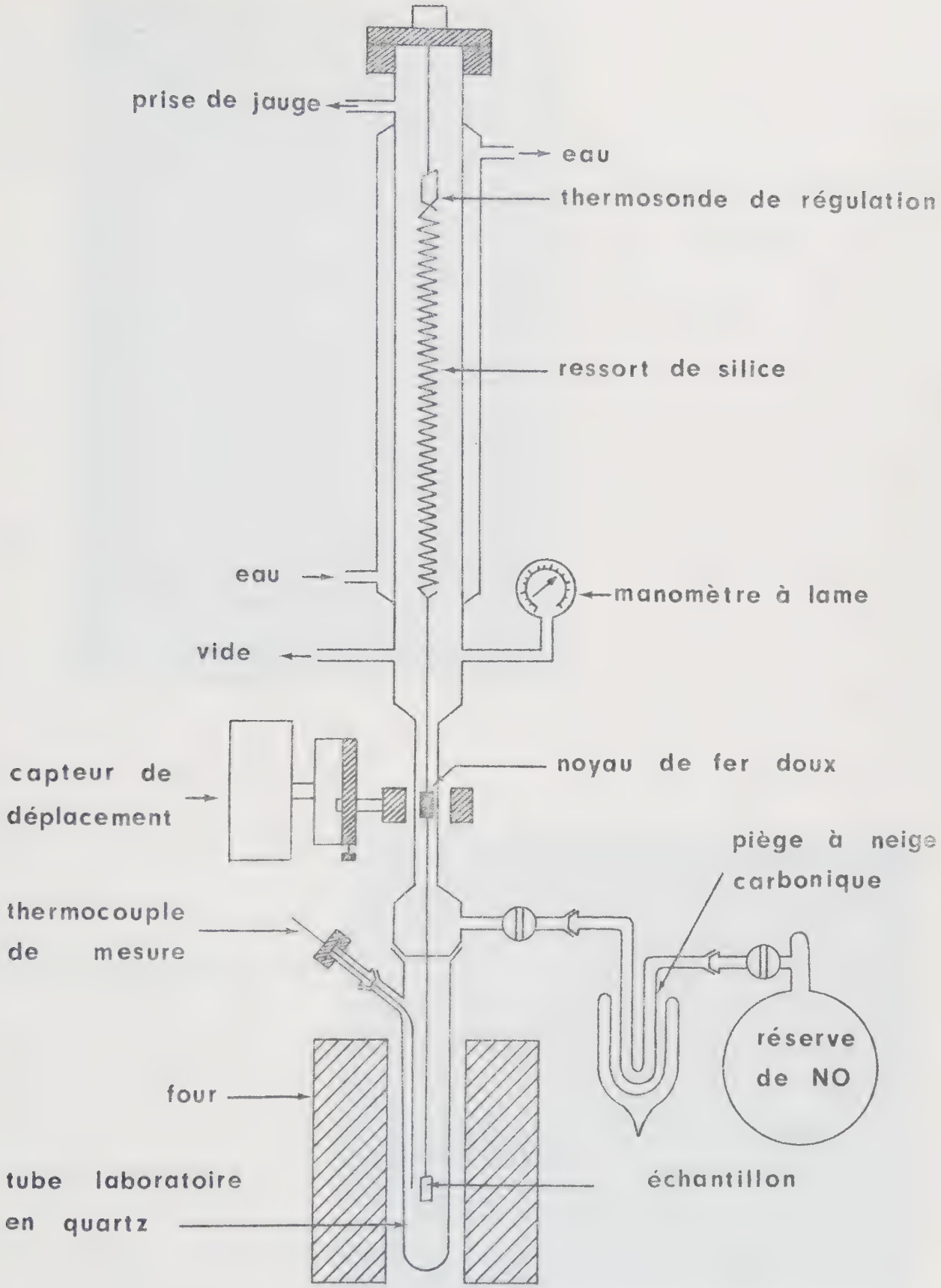


FIG. 4 : la thermobalance Mc. BAIN .

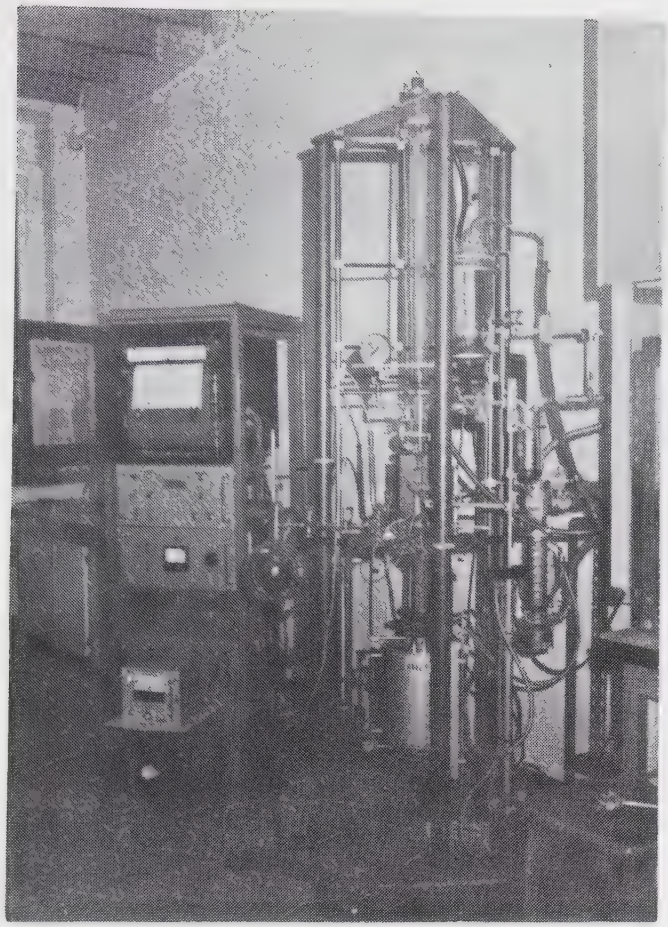


FIG. 5 : la thermobalance Mc. BAIN.

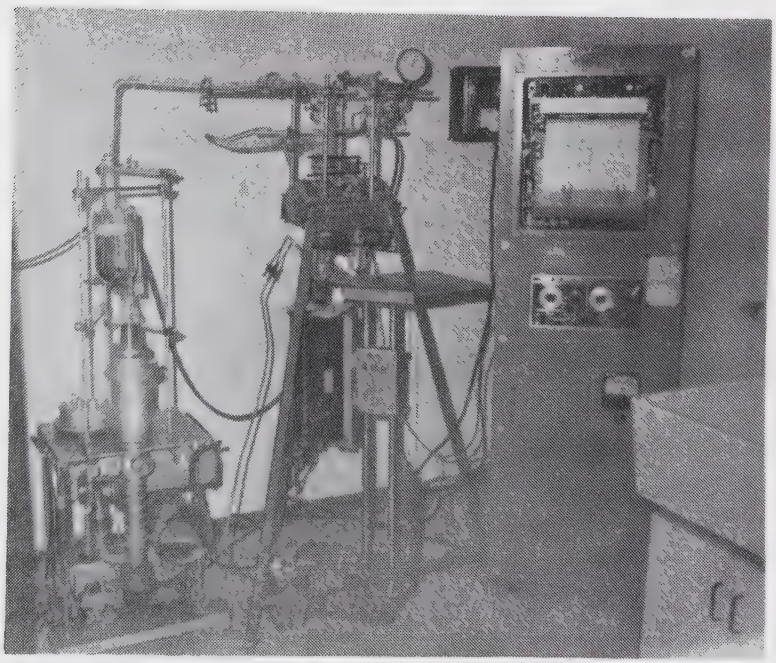


FIG. 6 : la thermobalance CAHN.

four ainsi que du tube de quartz évite l'échauffement du ressort.

La température de réaction est repérée à l'aide d'un couple "thermocoax" nickel-chrome-nickel allié introduit dans le tube laboratoire au milieu de la zone chaude du four.

Au début de l'expérience, il importe de suspendre l'échantillon au sommet de cette zone afin que sa température ne varie pas au cours de sa descente qui peut atteindre 10 mm.

Le groupe à vide comprend une pompe à palettes, une pompe secondaire à diffusion d'huile et un piège à azote liquide. Ce piège, est utilisé également pour condenser les gaz corrosifs après la réaction, en évitant de souiller les pompes. Le vide limite d'un tel système est de 10^{-5} torr.

2 - La thermobalance Cahn

Les études thermogravimétriques utilisant l'oxygène ont été réalisées à l'aide d'une thermobalance Cahn RH. Cette balance est du type à fléau, son fonctionnement repose sur une méthode de zéro. Elle a été décrite récemment par VIGNERON (8).

La sensibilité de cet appareillage est de 2µg. En réalité, il est très difficile de parvenir à cette valeur. En effet, les vibrations parasites, occasionnées par exemple par les courants de convection, peuvent atteindre une amplitude de 100 µg.

Les systèmes annexes de cette thermobalance sont identiques à ceux décrits pour la thermobalance Mc Bain.

Les figures 6 et 7 présentent l'ensemble du dispositif expérimental.

3 - ETUDE DES EPROUVETTES APRES REACTION

1 - Nature des produits formés

L'identification des produits de la réaction a été réalisée par diffractométrie X.

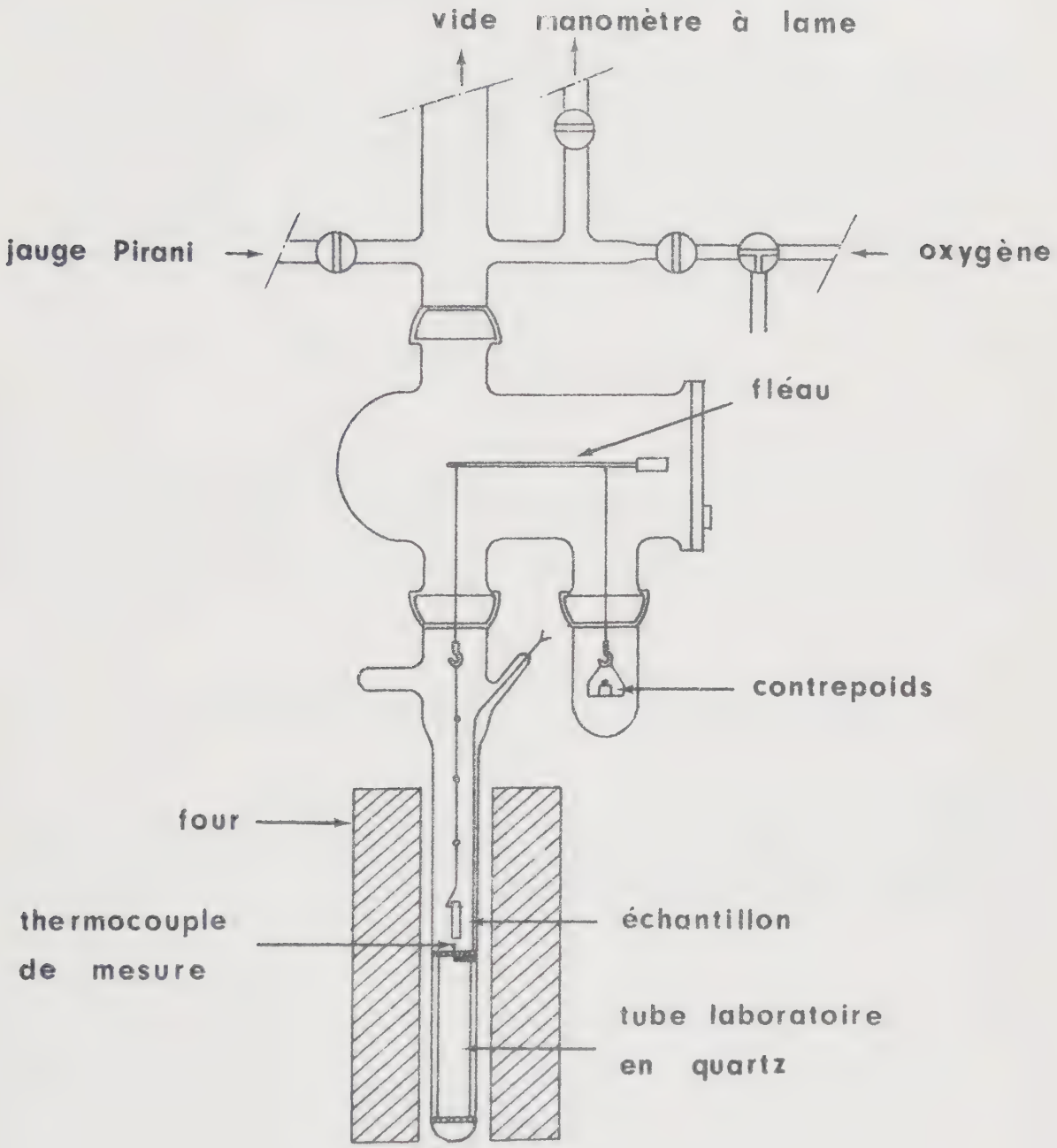


FIG. 7 : la thermobalance CAHN.

2 - Etude de la structure des produits et du métal après réaction :

a) - Gradient de concentration en oxygène

Pour mettre en évidence le gradient de concentration en oxygène dans le métal après réaction, nous avons effectué des mesures de microdureté sur des sections d'échantillons pour divers degrés d'avancement de la réaction. En mesurant la diagonale des empreintes nous déterminons la dureté en fonction de la distance à l'interface métal-oxyde.

b) - Porosité des produits formés

Nous avons utilisé la méthode de la porosimétrie au mercure afin de déterminer la distribution des rayons de pores des couches obtenues sur le titane. Le principe et l'appareillage de cette méthode ont été décrits antérieurement (9) (10).

c) - Aspect des couches de produits formés

Après réaction, les éprouvettes sont examinées au microscope métallographique. Nous avons observé et photographié la surface des produits et des sections des éprouvettes.

Chapitre II

OXYDATION DU PLOMB

1 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1 - L'oxyde PbO

L'oxyde PbO est le seul oxyde résultant de l'action de l'oxygène sec sur le plomb solide (11)(12). Il existe sous deux variétés allotropiques :

- la litharge, rouge, (PbO_α) de maille quadratique, stable à basse température

- le massicot, jaune, (PbO_β) de maille orthorhombique, stable au-dessus de 488°C.

Nos expériences sont réalisées sur le plomb solide (T < 327°C). Nous obtenons donc uniquement l'oxyde PbO_α quadratique.

La structure de cet oxyde est encore peu connue et les auteurs s'interrogent toujours sur la nature des défauts ponctuels de son réseau.

Il est établi depuis longtemps que PbO_α est un oxyde non stoéchiométrique à structure lacunaire (13). ADDINK (14) parvient même à évaluer le degré de vide à 0,04 %.

Malheureusement, ces travaux reposent sur la diffraction X et la mesure précise de densités. Ils ne permettent donc pas de préciser quel type de lacunes prédomine.

Les travaux de CABRERA et ses collaborateurs (15) sont plus affirmatifs. A l'aide de la spectroscopie U.V. ces auteurs montrent que c'est la diffusion des lacunes d'ions

oxyde qui assure le transport dans l'oxyde. Ce résultat tend donc à classer la litharge dans le groupe des semi-conducteurs du type n.

Par contre HARTMANN, HOFMAN et STAHL (16) mettent en évidence une augmentation de la conductivité de cet oxyde par addition d'ions Sb^{3+} selon le schéma

$$Sb_2O_3 \rightarrow 2<Sb^{3+}>^{+}_{2+} + 3<O^{2-}>^{o}_{2-} + <>^{2-}_{2+}$$

Cette formulation fait apparaître la création de lacunes métalliques, donc l'oxyde PbO_α serait de type p.

Plus récemment, KEEZER, BOWMAN et BECKER (17) publient les résultats des mesures de constante de Hall qu'ils ont effectuées sur des monocristaux de litharge. Leurs résultats sont nettement en faveur du type n.

Mais l'étude la plus complète de la conductivité des oxydes de plomb a été réalisée par PAMFILOV et ses collaborateurs (18) sur des oxydes préparés par décomposition sous vide de PbO_2.

Ces auteurs tracent pour chaque oxyde les courbes donnant la conductivité δ en fonction de la pression d'oxygène ou de vapeur d'eau au-dessus de l'oxyde. Ils tracent également les courbes d'effet SEEBECK $\frac{dE}{dT} = f(T)$. Les résultats relatifs à l'oxyde PbO_α sont reproduits sur les figures 8 et 9.

Les courbes $\ln \delta = f(PO_2)$ sont croissantes. L'oxyde est donc semi-conducteur du type p en présence d'oxygène. En présence de vapeur d'eau, il devient du type n (courbes décroissantes).

Les courbes d'effet SEEBECK confirment le type p en présence d'oxygène et font apparaître que, sous vide, PbO_α se transforme pour devenir du type n.

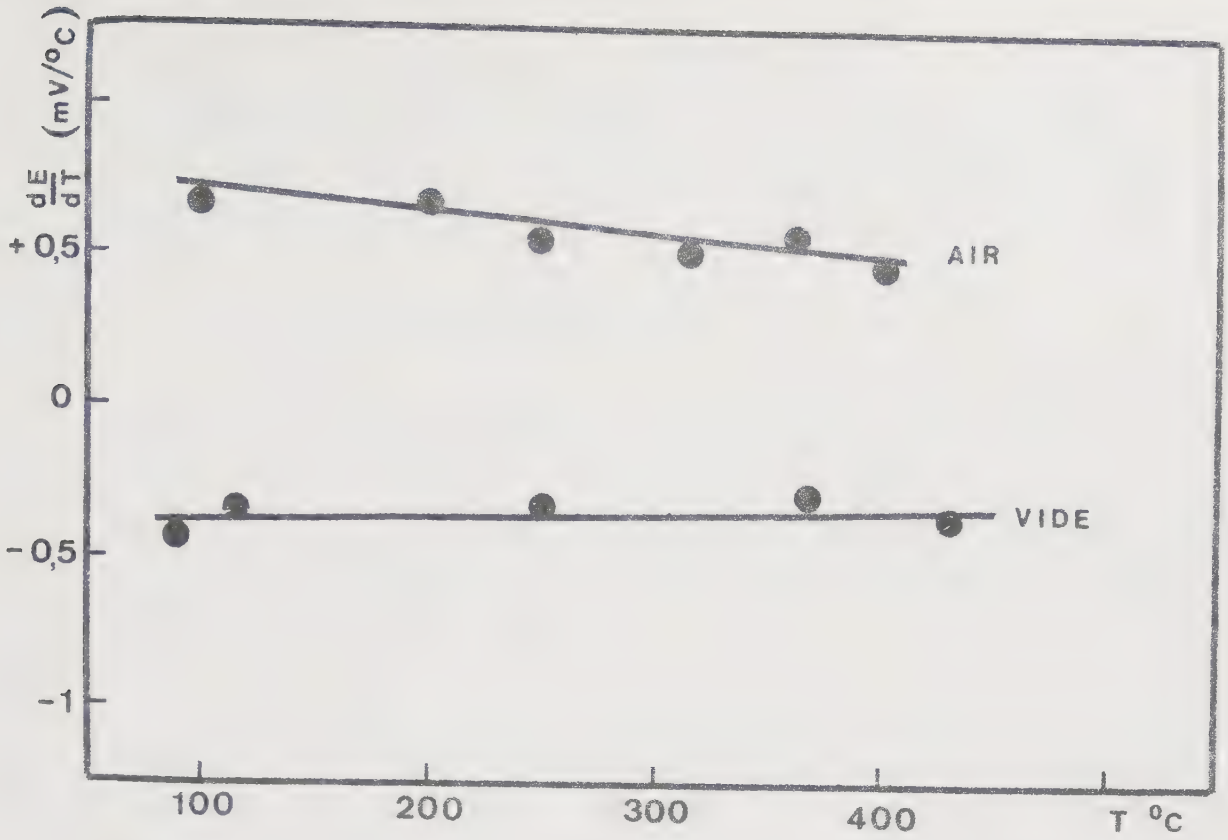


FIG. 8 : courbes d'effet SEEBECK relatives à PbO_{α}.

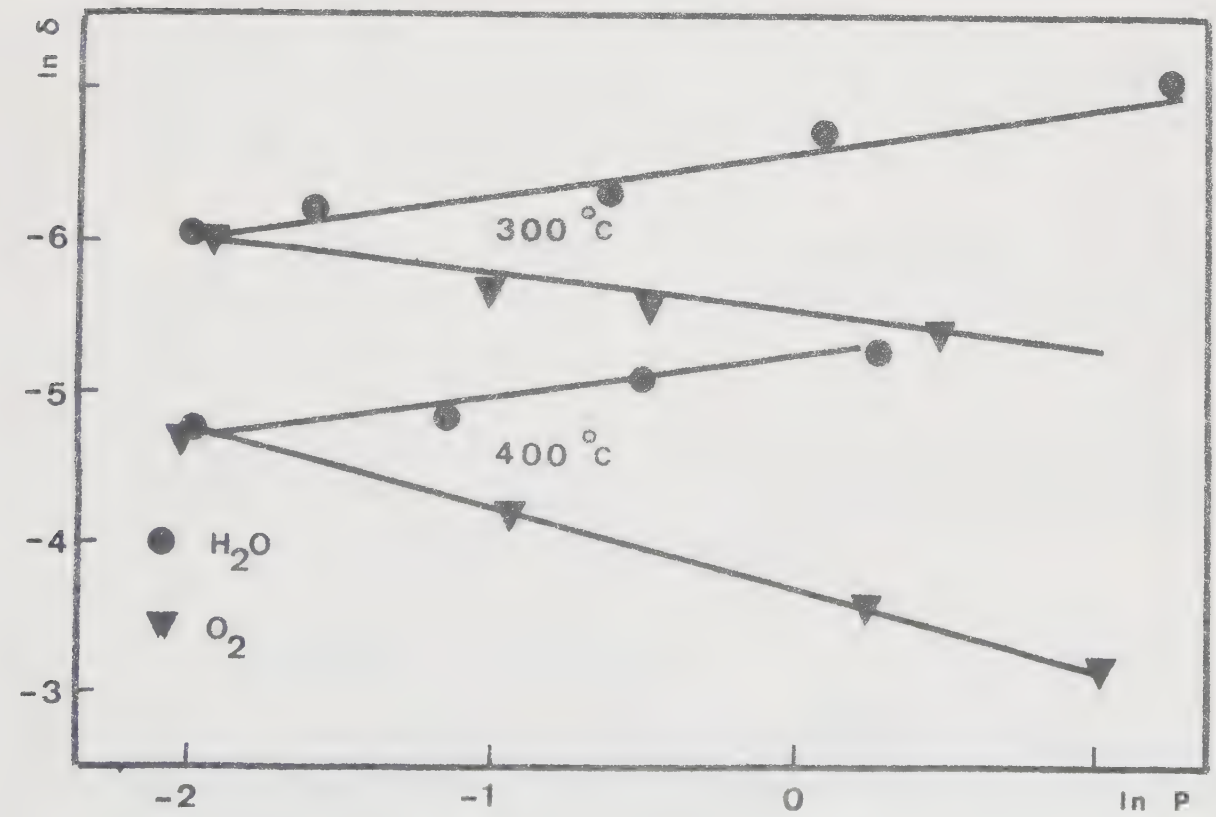


FIG. 9 : conductivité de PbO_{α} : influence de l'atmosphère gazeuse.

En conclusion, PAMFILOV affirme que PbO_α est un semi-conducteur nettement amphotère. De type p en présence d'un milieu très oxydant, il devient du type n en milieu moins oxydant ou sous vide.

2 - L'oxydation du plomb

Avec l'oxygène, le plomb suit une loi d'oxydation parabolique entre 250 et 320°C (11)(12)(19). La loi d'Arrhenius est vérifiée. Les valeurs de l'énergie d'activation varient suivant les auteurs entre 27,7 et 43 Kcal/mole. Le seul produit formé est l'oxyde PbO_α.

Aucune étude systématique de l'influence de la pression d'oxygène sur la vitesse de la réaction n'a été réalisée.

Nous n'avons trouvé dans la littérature aucun résultat cinétique sur l'oxydation du plomb par les oxydes d'azote.

Seuls, les produits de réaction ont été mis en évidence dès 1892 par SABATIER et SENDERENS (20)(21). Ces auteurs font réagir le monooxyde d'azote sur le plomb vers 300°C. Ils obtiennent uniquement la litharge (PbO_α).

Avec le dioxyde d'azote aux environs de 200°C, ils mettent en évidence un nitrate basique de formule $PbO, Pb(NO_3)_2$ à 80 % de PbO.

Il est important de remarquer que ces auteurs travaillent à 200°C, température où la proportion de NO_2 dissocié en NO et oxygène est voisine de 10 %.

2 - OXYDATION PAR L'OXYGENE

Le domaine de température exploré s'étend de 237 à 290°C. Au dessous de 237°C la réaction est difficile à suivre avec notre appareil compte-tenu de la densité du plomb qui impose de travailler avec de petites quantités.

L'étude n'a pas été poursuivie au-delà de 290°C car la reproductibilité des mesures devient mauvaise.

La durée de nos expériences est de l'ordre de 10 h. Nos résultats sont exprimés en mg par gramme de poudre initiale.

1 - Loi cinétique

Sur la figure 10 sont portées les courbes thermogravimétriques obtenues entre 237 et 290°C. La pression d'oxygène est fixée à 100 torrs. La loi cinétique est parabolique comme le montrent les droites obtenues en portant $\Delta m^2 = f(t)$ sur la figure 11.

Nous avons consigné dans le tableau suivant les valeurs des constantes k de l'équation $\Delta m^2 = kt$. Elles sont exprimées en mg^2 par g^2 de poudre initiale et par heure.

Tableau II

T°C	237	255	270	280	290
k $mg^2.g^{-2}.h^{-1}$	4,76	15,7	27,6	60	113

Nous remarquons que la loi parabolique n'est suivie qu'après un certain temps de latence pendant lequel la vitesse de la réaction est très faible. Nous tenterons d'expliquer ce phénomène par la suite.

2 - Influence de la température

Sur la figure 12, nous avons porté ln k en fonction de $\frac{1}{T}$. La droite obtenue montre que la loi d'Arrhenius est suivie et permet de calculer l'énergie d'activation. On obtient 33 $kcal.mole^{-1}$.

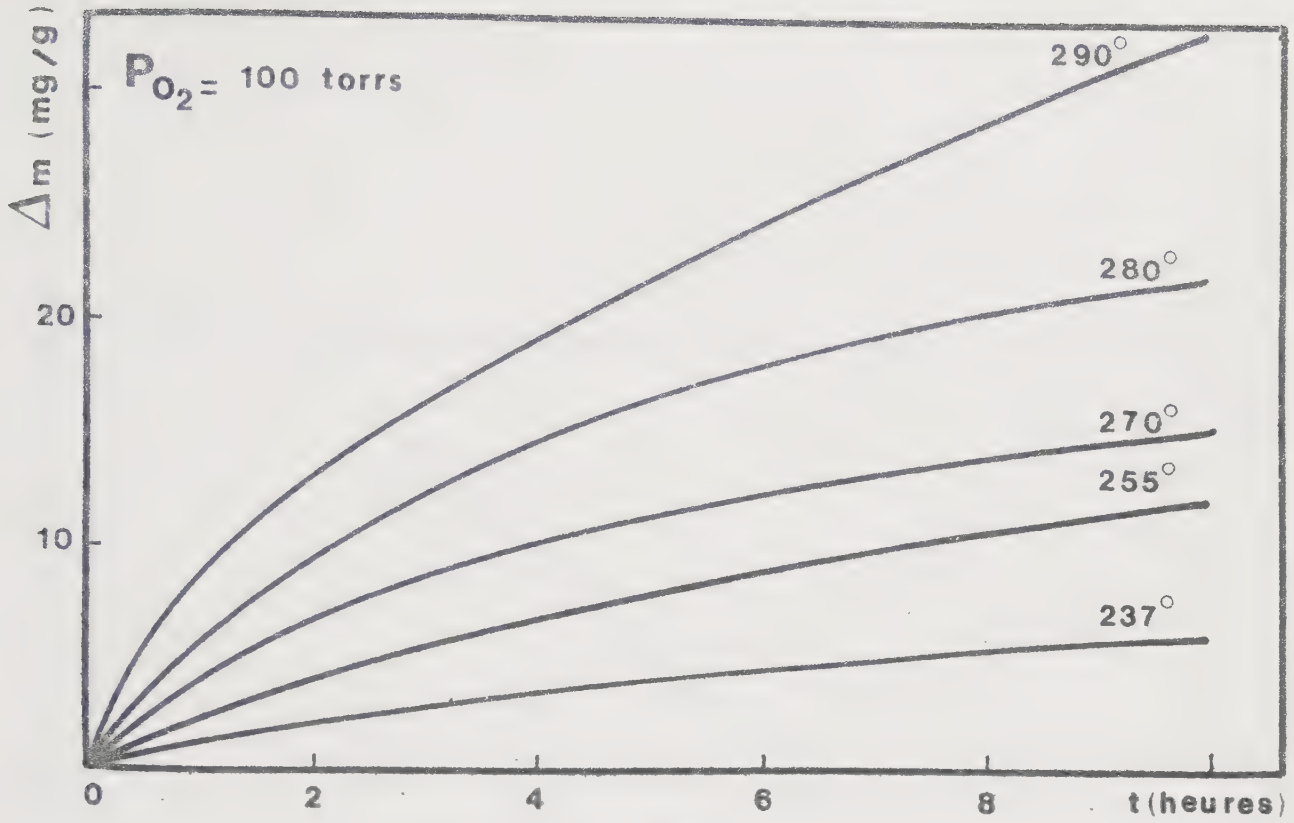

P_{O_2} = 100 torrs
Δm (mg/g)
290°
280°
270°
255°
237°
20
10
0
2
4
6
8
t (heures)

FIG. 10

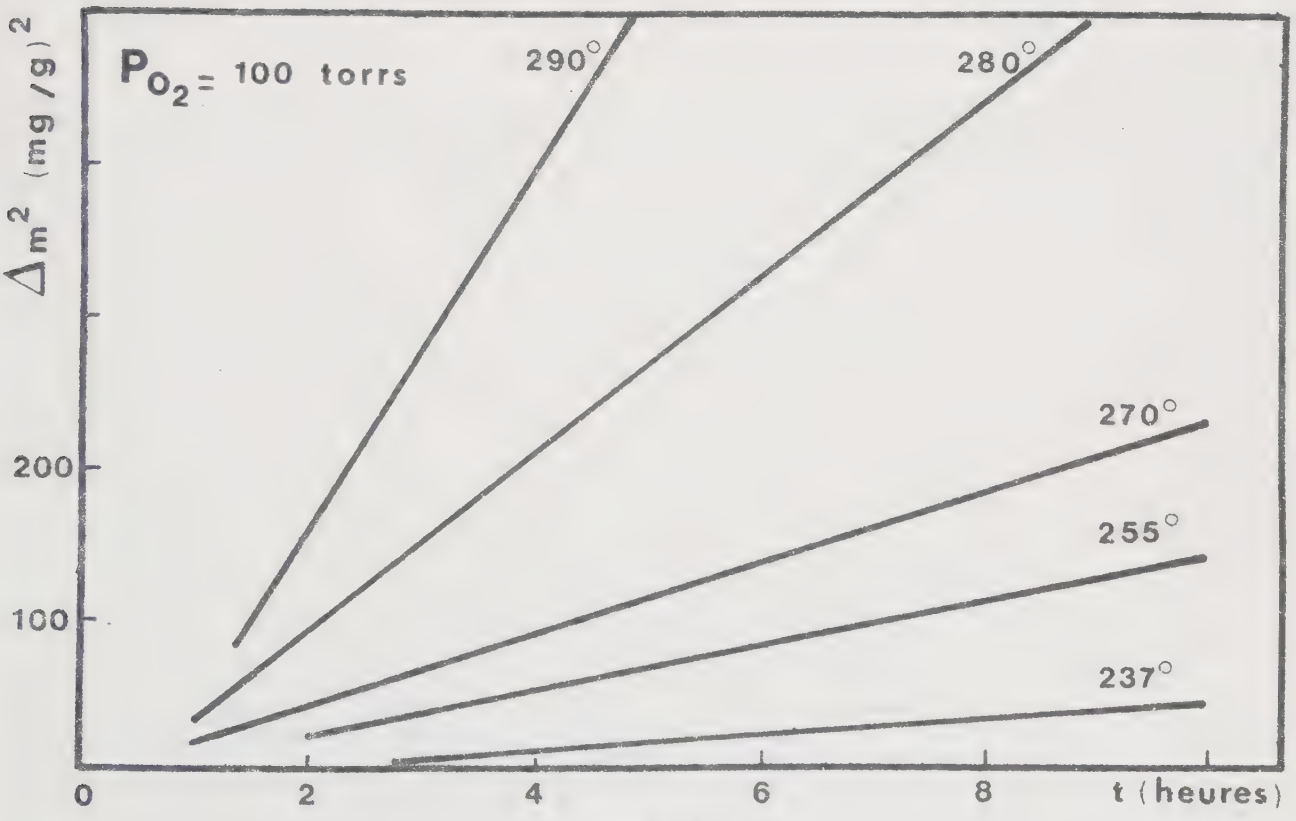

P_{O_2} = 100 torrs
Δm^2 (mg/g)^2
290°
280°
270°
255°
237°
200
100
0
2
4
6
8
t (heures)

FIG. 11

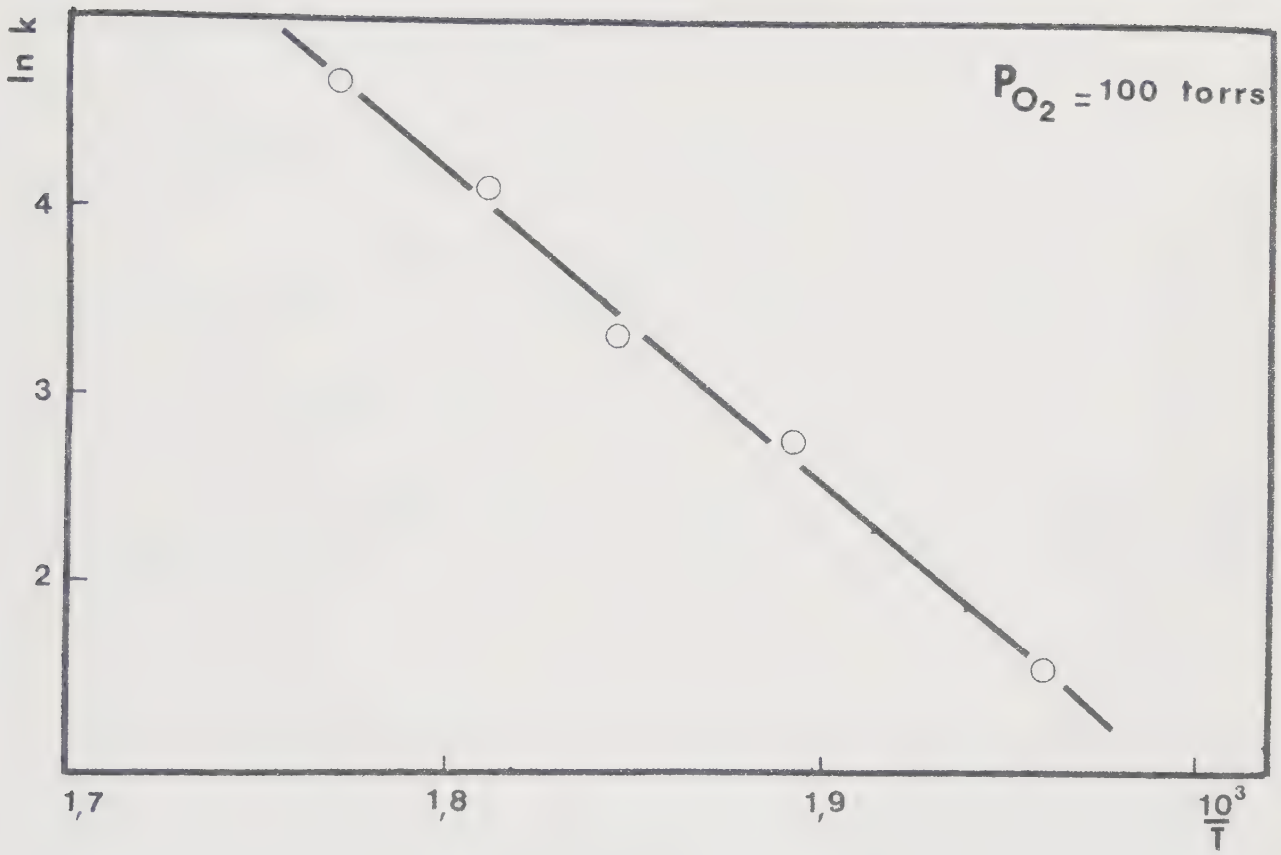


FIG. 12

3 - Influence de la pression d'oxygène

Cette influence a été étudiée entre 10 et 250 torrs, à la température de 290°C. Les valeurs de k obtenues satisfont à l'équation :

$$k^2 = AP_{O_2}$$

comme le montrent les figures 13 et 14. La constante A est égale à 26 $mg^2.g^{-2}.h^{-1}.torr^{-1}$.

3 - OXYDATION PAR LE MONOXYDE D'AZOTE

La réaction du plomb avec le monooxyde d'azote est étudiée dans les mêmes conditions qu'avec l'oxygène.

1 - Produit formé

Le seul produit que nous obtenons est l'oxyde PbO quadratique. Nous confirmons donc les conclusions de SABATIER et SENDERENS.

2 - Loi cinétique

Entre 263 et 305°C, la loi cinétique est parabolique, (fig. 15 et 16). Le temps de latence observé avec l'oxygène est ici plus élevé. On note qu'il correspond à un même grain de masse (environ 4 mg/g). Sur le tableau suivant, nous avons noté les valeurs des constantes paraboliques que nous obtenons.

Tableau III

T°C	263	270	279	290	305
k $mg^2.g^{-2}.h^{-1}$	2,99	4,68	8,85	20,6	47,5

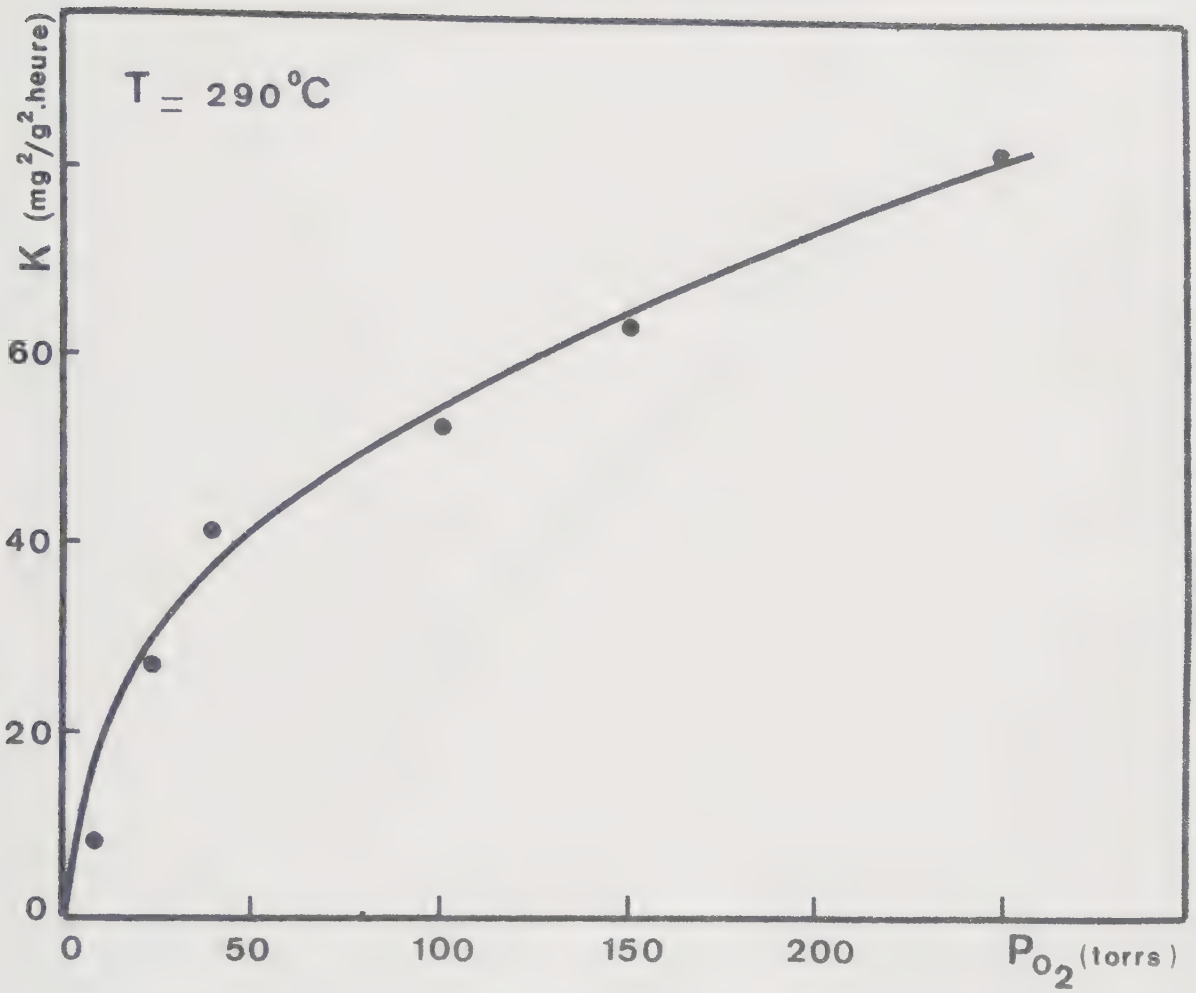


FIG. 13

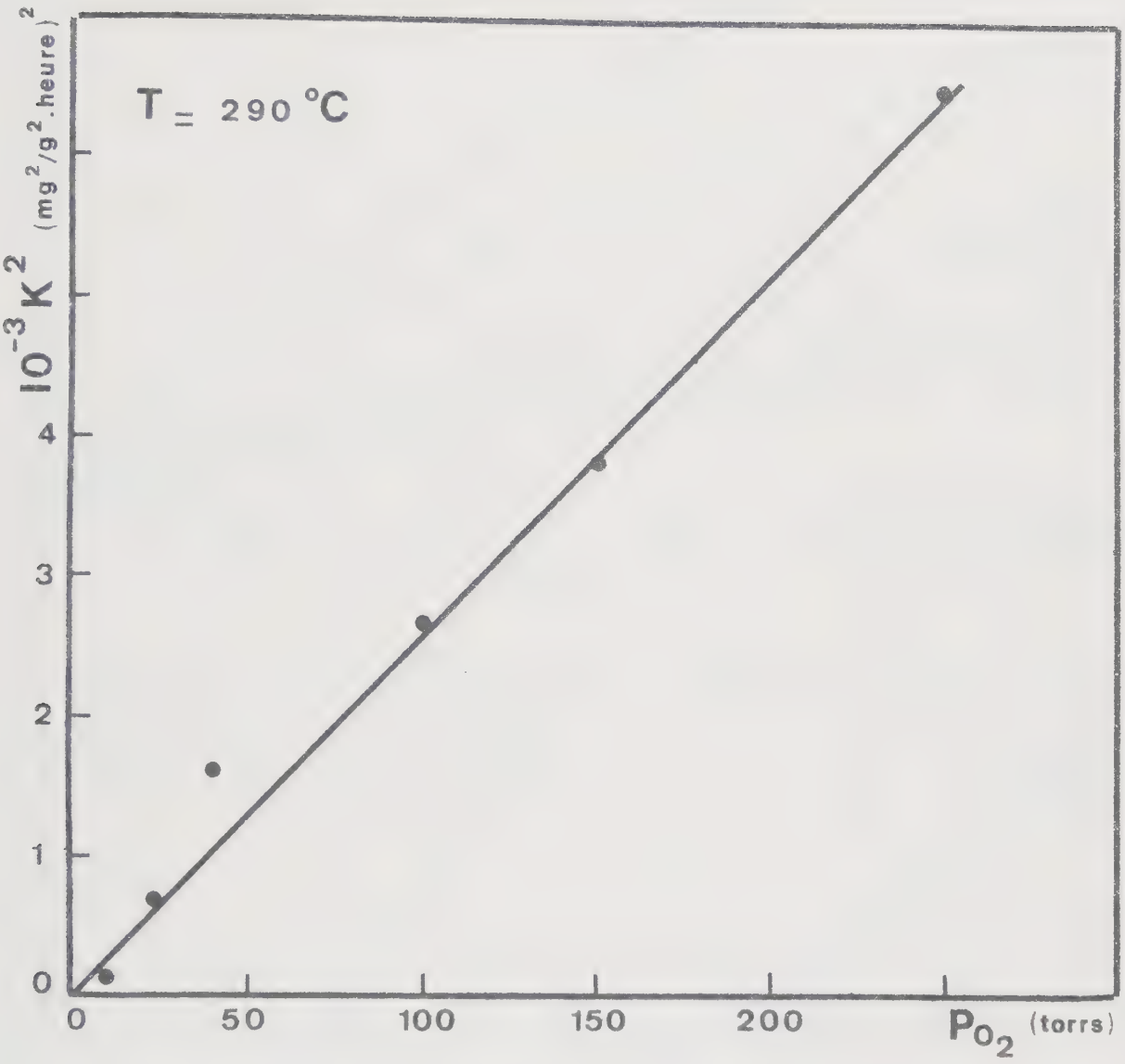


FIG. 14

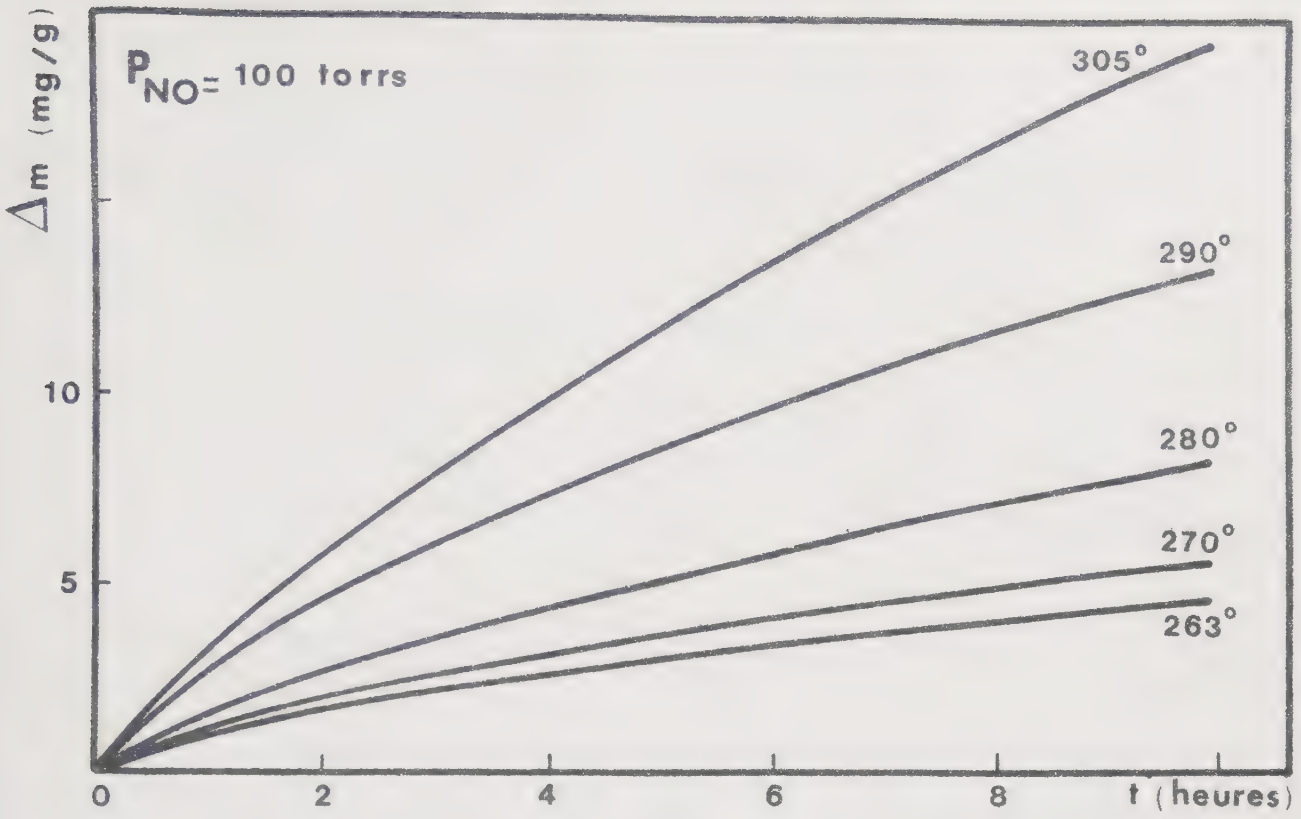

P_{NO}= 100 torrs
305°
290°
280°
270°
263°
Δm (mg/g)
10
5
0
2
4
6
8
t (heures)

FIG. 15

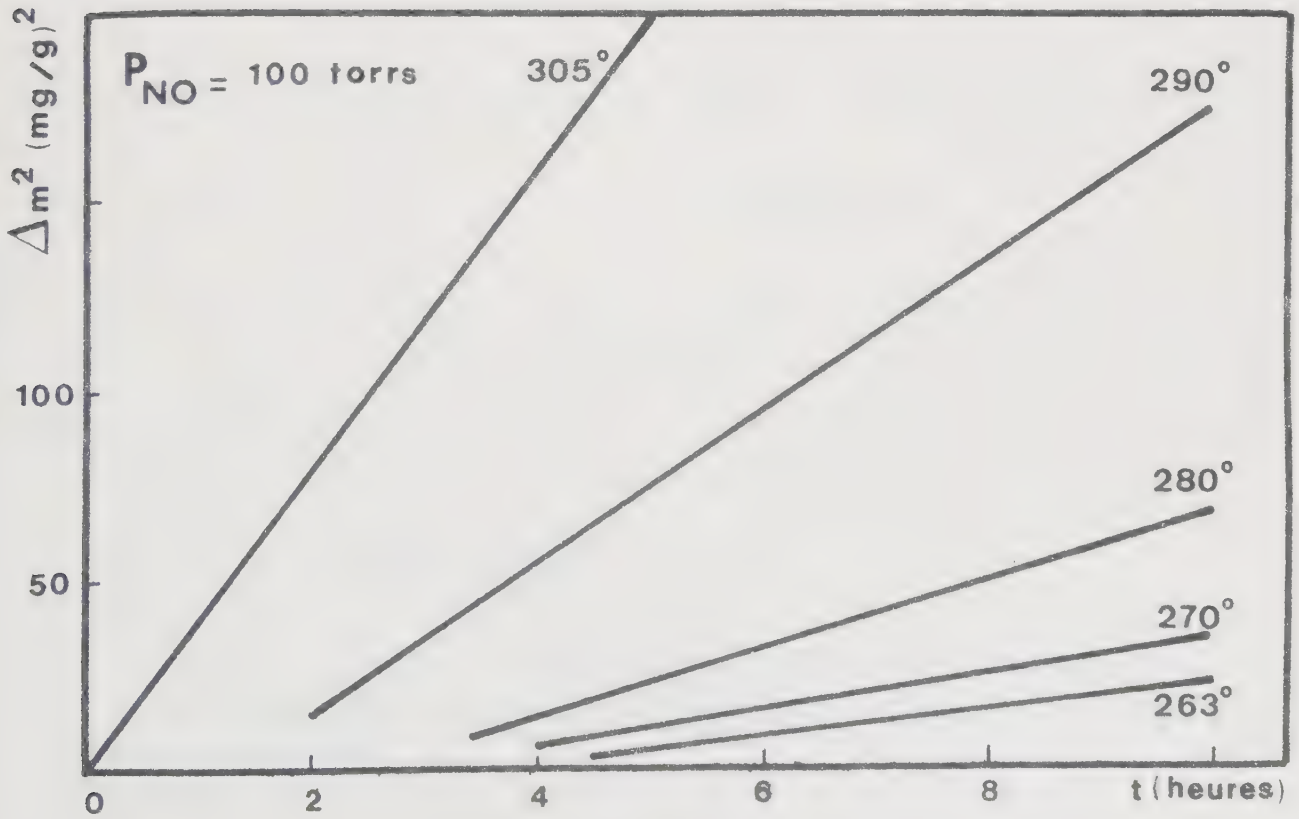

P_{NO} = 100 torrs
305°
290°
280°
270°
263°
Δm^2 (mg/g)^2
100
50
0
2
4
6
8
t (heures)

FIG. 16

3 - Influence de la température

L'influence de la température sur la vitesse de la réaction est représentée sur la figure 17. On note que la loi d'Arrhenius est vérifiée et que l'énergie d'activation est de 43 kcal.mole^{-1}.

4 - Influence de la pression

Cette étude a été réalisée entre 50 et 200 torrs, à la température de 290°C. Dans ce domaine, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la pression de monooxyde d'azote (fig. 18).

4 - OXYDATION PAR LE DIOXYDE D'AZOTE

Nous avons étudié la cinétique d'oxydation du plomb par NO_2 jusqu'à 157°C. En effet, à cette température, le pourcentage de gaz décomposé suivant la réaction :

$$NO_2 \rightleftarrows NO + \frac{1}{2} O_2$$

est déjà de 2 % comme le montre le tableau suivant (22).

Tableau IV

T°C	130	160	185	280	500	620
% NO_2 dissocié	0	2	5,6	13	57	100

1 - Produit formé

Dans le domaine 88-157°C, nous obtenons uniquement le même oxyde qu'avec l'oxygène et le monooxyde d'azote, c'est à dire PbO_α.

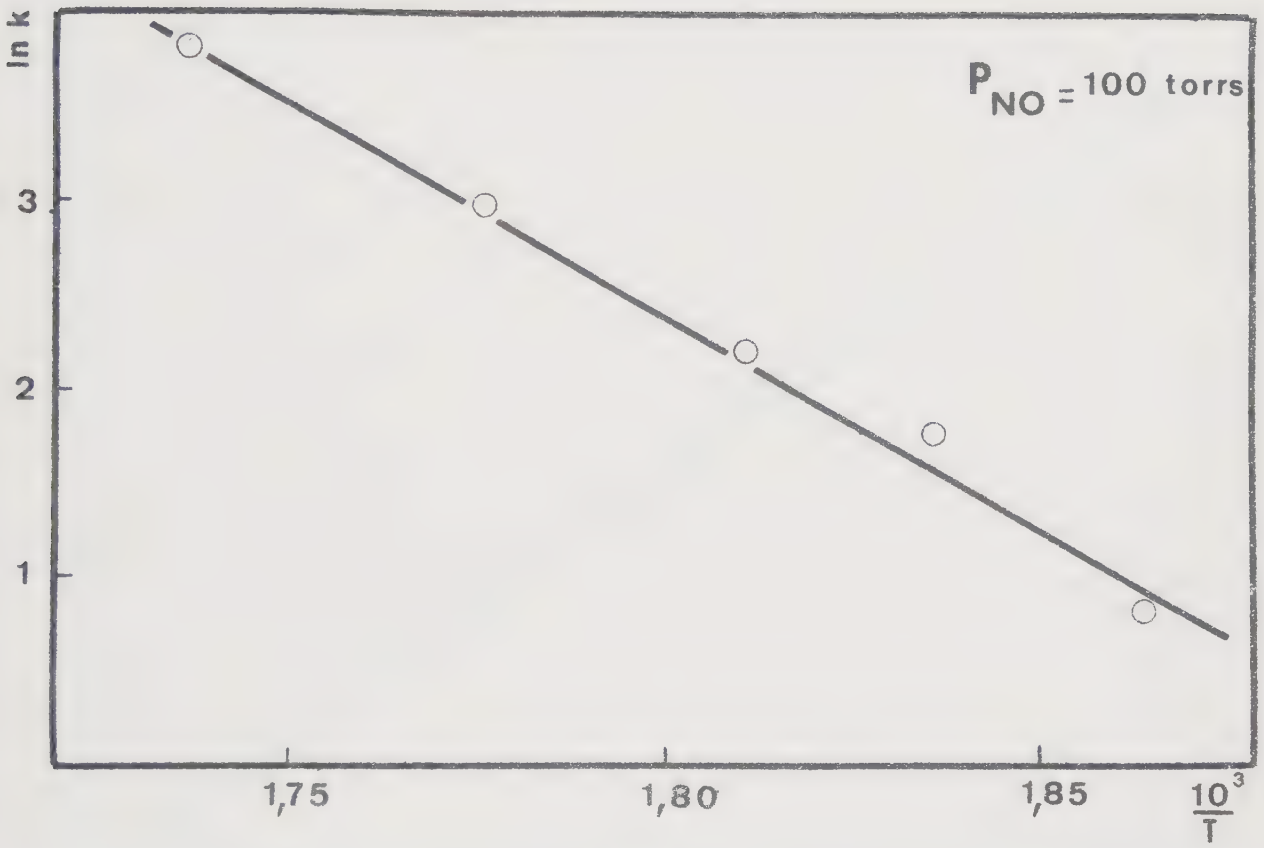


FIG. 17

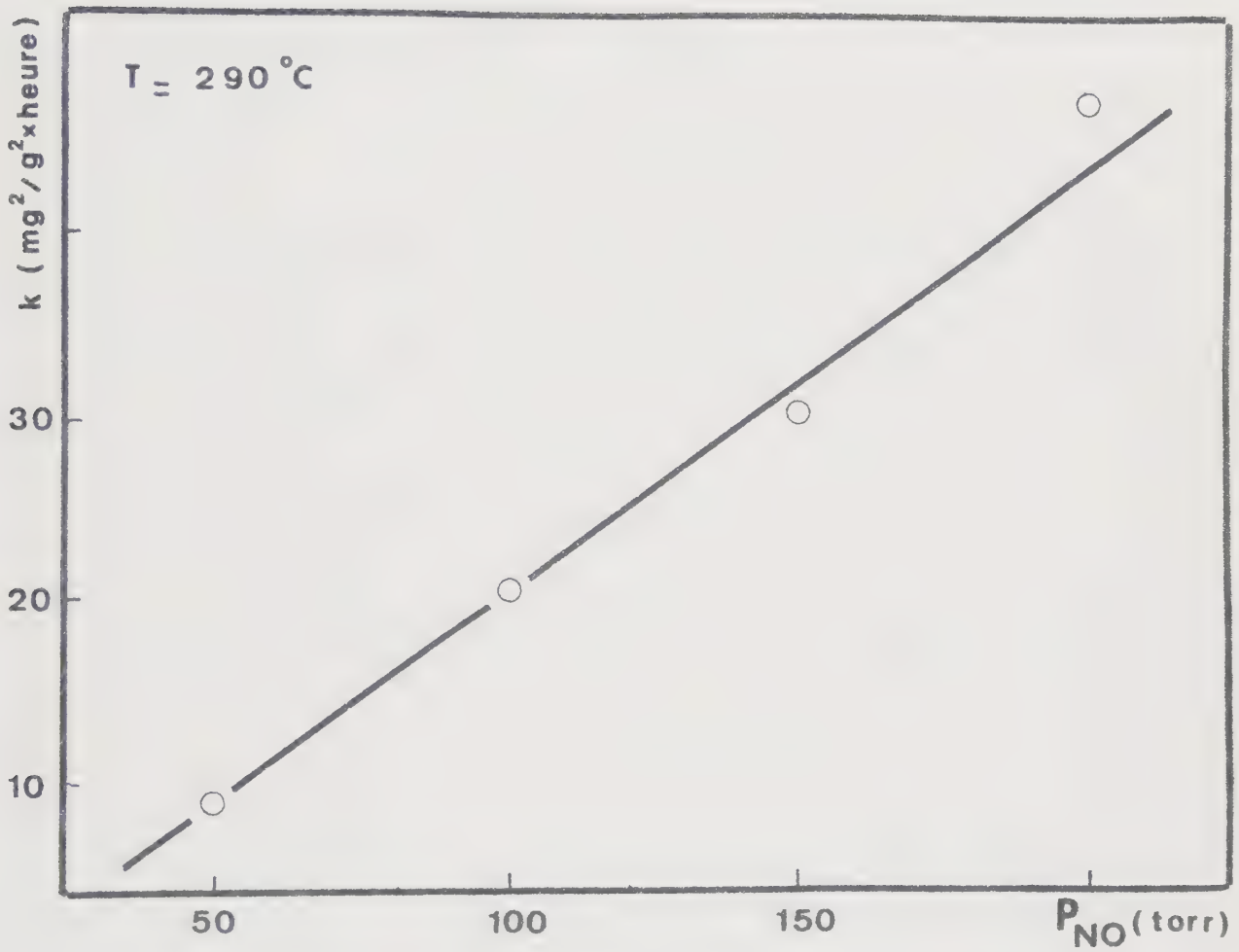


FIG. 18

2 - Loi cinétique

Dans ce domaine de température, la loi cinétique est parabolique, (fig. 19 et 20). Le temps de latence du début de la réaction n'est absolument pas reproductible dans cette série d'expériences. Les valeurs des constantes de vitesse sont reproduites ci-dessous.

Tableau V

T°C	88	117	130	138	157
k $mg^{2}.g^{-2}.h^{-1}$	0,116	1,04	1,82	3,46	12,3

3 - Influence de la pression

Les résultats concernant l'influence de la pression gazeuse sont très disparates. Ils sont reproduits ci-dessous :

Tableau VI

P_{NO_2} (torrs)	10	40	60	100	150
k $mg^{2}.g^{-2}.h^{-1}$	4,0	5,6	4,25	3,40	3,62

Cette série d'expériences a été réalisée à 140°C, température où le gaz n'est ni dissocié, ni associé en phase gazeuse suivant la réaction :

$$2\ NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

Il semble, qu'en moyenne, il n'y ait pas d'influence de la pression de dioxyde d'azote sur la constante de vitesse de la réaction.

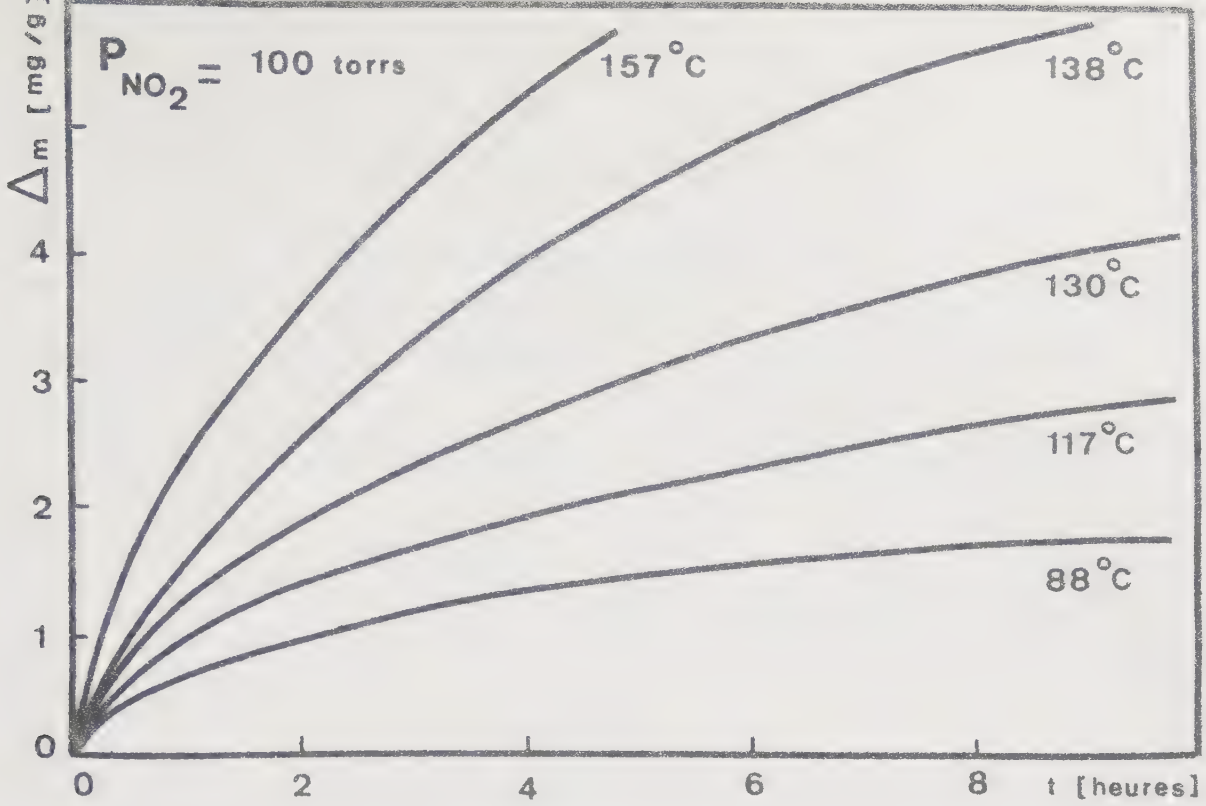
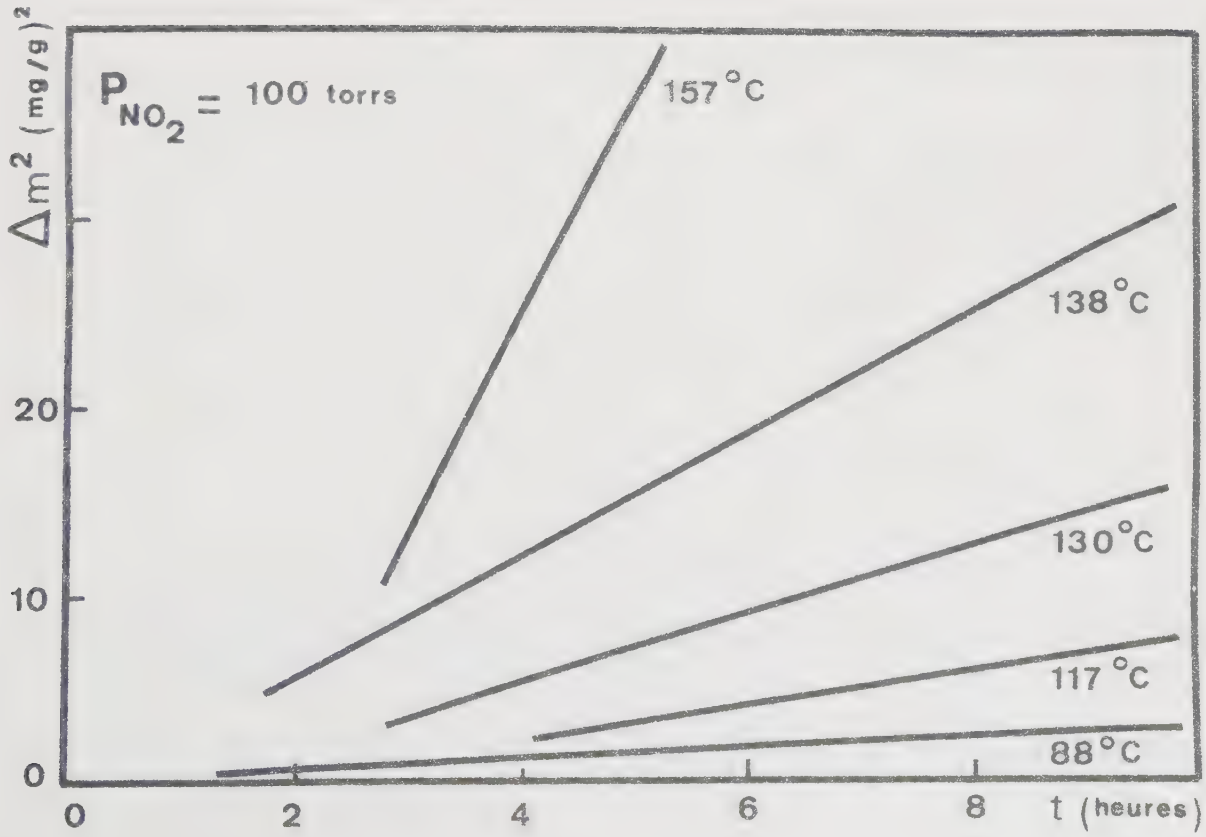

P_{NO_2} = 100 torrs
157 °C
138 °C
130 °C
117 °C
88 °C
Δ_m [mg/g]
0
1
2
3
4
0
2
4
6
8
t [heures]

FIG. 19


P_{NO_2} = 100 torrs
157 °C
138 °C
130 °C
117 °C
88 °C
Δm^2 (mg/g)^2
0
10
20
0
2
4
6
8
t (heures)

4 - Influence de la température

Du diagramme d'Arrhenius de la figure 21, nous déduisons la valeur de l'énergie d'activation de la réaction. Celle-ci est voisine de 21 kcal.mole^{-1}.

5 - Produits formés à la température de 200°C

Nous avons soumis un échantillon métallique à l'action du dioxyde d'azote à la température de 200°C. La réaction est très brutale pendant quelques minutes, puis semble cesser.

L'analyse radiocristallographique a permis de mettre en évidence le nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$ et l'oxyde PbO quadratique. De plus, toute une série de raies n'a pu être indexée. Ces raies n'appartiennent à aucun composé répertorié à l'heure actuelle.

En imposant à un échantillon mis en contact du gaz une montée en température très lente, nous avons pu constater que la réaction brutale démarre à 175°C.

Il apparait donc que le nitrate basique observé par SABATIER et SENDERENS contient certainement un mélange de nitrate et d'oxyde. Malheureusement nous n'avons pu aller plus avant dans la connaissance de cette réaction du fait de l'existence d'un ou plusieurs composés inconnus, d'autant que la présence de monooxyde d'azote et d'oxygène dans la phase gazeuse perturbe très certainement les phénomènes.

6 - Adsorption du dioxyde d'azote sur le plomb

La littérature signale que le dioxyde d'azote s'adsorbe très facilement à la température ordinaire sur certains métaux tels le cuivre et le cobalt (23). Nous avons cherché à savoir s'il se fixait également sur le plomb.

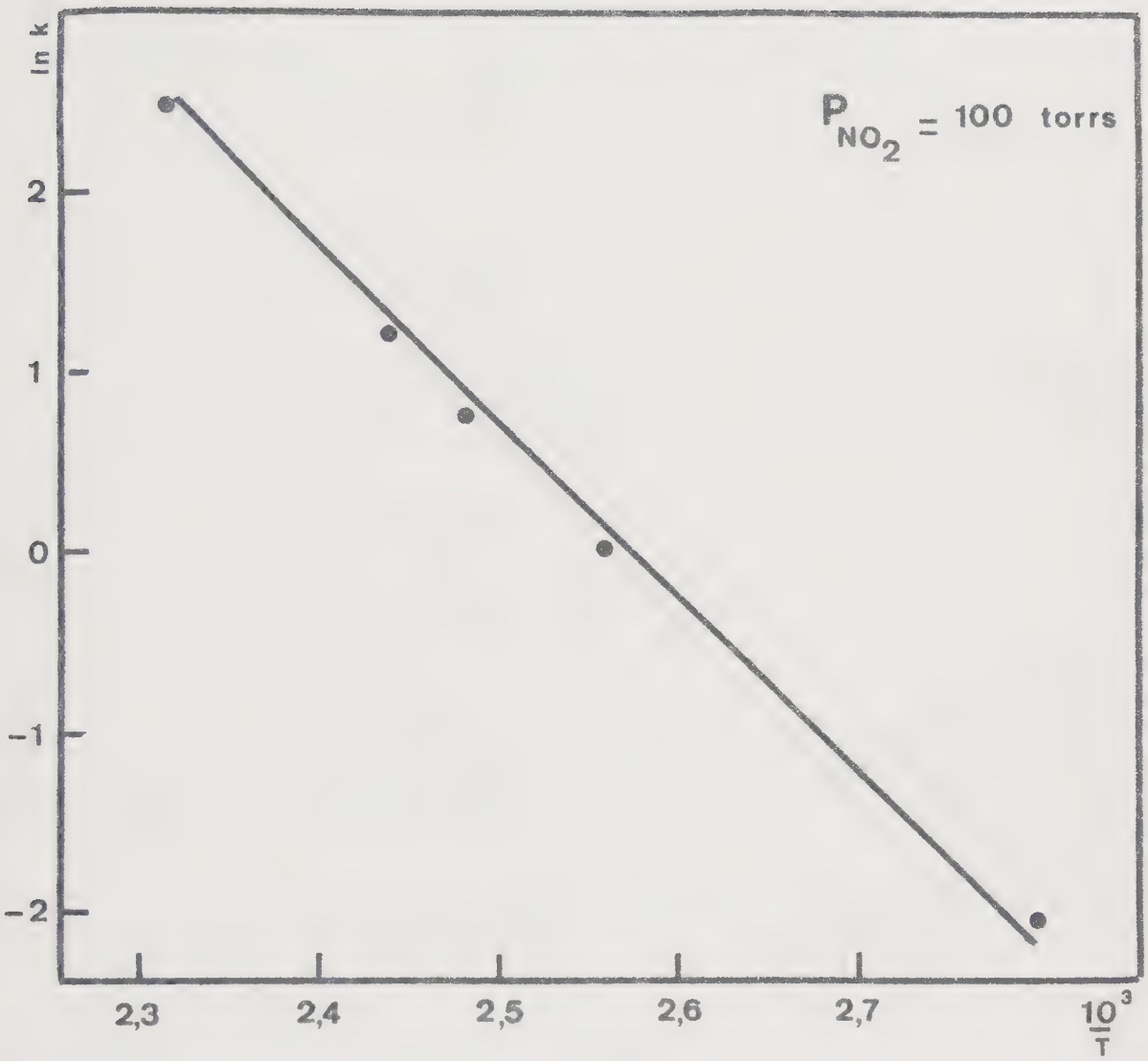


FIG. 21

Nous avons donc mis en contact le métal et le gaz à la température ordinaire. Nous n'avons jamais observé de gain de masse pendant les premières heures.

Si l'on prolonge la durée du contact au-delà de trois semaines, on observe la formation très lente du nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$. Le mécanisme de cette formation n'a pu être établi. Il est possible que l'on passe par l'intermédiaire du nitrite.

5 - COMPARAISONS ET DISCUSSION

Nous nous intéresserons d'abord à la période parabolique, ce qui nous permettra ensuite d'expliquer la période perturbée du début des réactions.

1 - Période parabolique

a) - Oxygène et monooxyde d'azote

Nous allons tout d'abord considérer le cas des gaz O_2 et NO dans cette étude comparative. En effet, avec le dioxyde d'azote la température de travail est beaucoup plus basse.

On peut noter immédiatement que les constantes de vitesse des réactions :

$$NO + Pb \rightarrow PbO + \frac{1}{2} N_2 \qquad (1)$$

et :

$$\frac{1}{2} O_2 + Pb \rightarrow PbO \qquad (2)$$

sont nettement différentes. A 280°C par exemple :

$$K_1 = 8,9 \ mg^2.g^{-2}.h^{-1}$$
$$K_2 = 60 \ mg^2.g^{-2}.h^{-1}$$

A cette température, la vitesse d'oxydation par l'oxygène est sept fois plus élevée que la vitesse d'oxydation par le monoxyde d'azote.

De plus, nous avons noté que les énergies d'activation sont également différentes .

E_A (1) = 43 Kcal/mole

E_A (2) = 33 Kcal/mole

Si l'on admet les prévisions théoriques exposées au début de ce mémoire, ces résultats conduisent à adopter pour l'oxyde PbO_α une conduction par porteurs positifs (type p). En effet, nous sommes en présence d'une loi cinétique parabolique pour les réactions (1) et (2), donc les processus limitants sont, dans les deux cas, des processus diffusionnels, mais les constantes de vitesse ne sont pas égales pour une température et une pression donnée.

Les résultats concernant l'influence de la pression d'oxygène ou de monooxyde d'azote sont bien en accord avec cette hypothèse. On sait, en effet, que les constantes de vitesse des réactions (1) et (2) s'expriment différemment en fonction des pressions de gaz suivant que l'oxyde PbO_α est du type n ou du type p, comme nous le rappelons ci-dessous (cf. annexe III).

Tableau VII

Type de conductivité	Type n	Type p
Réaction (1)	$k \simeq 2(z+1)\ V_e\ D\ K_i^*$	$k \simeq 2(z+1)\ V_e\ D\ K_a\ K_e\ (P_{NO})^{\frac{1}{z+1}}$
Réaction (2)	$k \simeq 2(z+1)\ V_e\ D\ K_i^*$	$k \simeq 2(z+1)\ V_e\ D\ K_a\ K_e\ (P_{O_2})^{\frac{1}{2(z+1)}}$

On note, dans le cas du type p, que si les défauts ponctuels ne sont pas ionisés (z=0), la constante de vitesse

de la réaction (1) est proportionnelle à la pression de monoxyde d'azote et que la constante de vitesse de la réaction (2) est proportionnelle à $(P_{O_2})^{1/2}$.

Ces deux résultats sont bien vérifiés par nos expériences. De plus, l'hypothèse selon laquelle les défauts ne sont pas ionisés au-dessous de 300°C rejoint les conclusions de PAMFILOV.

Cet auteur donne,en effet, les expressions de la conductivité de PbO_α en fonction de la pression d'oxygène à deux températures :

$$\text{à } 300°C : \quad \delta = A\,(P_{O_2})^{\frac{1}{1,94}}$$

$$\text{à } 400°C : \quad \delta = B\,(P_{O_2})^{\frac{1}{5,9}}$$

Dans ces conditions, l'exposant de P_{O_2} est égal à $\frac{m}{4(z+1)}$ où m est le nombre d'oxydation du métal et z le nombre de charge du défaut ponctuel. Dans notre cas m = 2.

Nous voyons donc que le nombre de charge des défauts est bien nul à 300°C, alors qu'il est égal à 2 à 400°C (ionisation complète).

b) - Dioxyde d'azote

Comme nous l'avons dit, le domaine de températures exploré ici est très différent.

Pour essayer de comparer les vitesses des trois réactions, nous avons, en utilisant les énergies d'activation mesurées, calculé par extrapolation ces vitesses à des températures identiques.

Le tableau VIII donne les résultats obtenus.

Tableau VIII

T°C		138	157	200	240	263	270
K_{O_2}	$mg^2.g^{-2}.h^{-1}$	$2,5.10^{-3}$	10^{-2}	9.10^{-2}	4,76	21,9	27,6
K_{NO}	$mg^2.g^{-2}.h^{-1}$	6.10^{-6}	10^{-4}	2.10^{-2}	0,407	2,99	4,68
K_{NO_2}	$mg^2.g^{-2}.h^{-1}$	3,46	12,3	67,6	400	692	1230

On voit que les vitesses correspondant au dioxyde d'azote sont considérablement plus élevées que celles relatives à l'oxygène ou au monooxyde d'azote.

On peut en conclure que NO_2 réagit comme tel et non pas par l'intermédiaire de ses produits de dissociation.

D'autre part, la mauvaise reproductibilité des mesures n'a pas permis de mettre en évidence une influence de la pression.

Cependant, on peut penser que PbO_α se comporte dans ce cas comme avec l'oxygène et le monooxyde d'azote et estimer que le processus limitant est également la diffusion des lacunes métalliques à travers la couche d'oxyde.

2 - Période initiale de l'oxydation

Nous avons remarqué que dans le cas des réactions (1) et (2) la loi parabolique n'est suivie qu'après un certain temps de réaction qui correspond toujours à un gain de masse de 4 mg/g.

Ce phénomène a déjà été signalé par CAILLET (12). Nous reproduisons ci-dessous les valeurs des temps de latence pour deux températures obtenues par cet auteur et par nos travaux.

Tableau IX

T°C	Travaux de CAILLET	Nos travaux (avec O_2)
250	90 mn	110 mn
280	50 mn	50 mn

On voit que l'accord entre ces travaux est bon. CAILLET estime que la diffusion du gaz est bien instantanée dans la totalité du lit de poudre, mais qu'il existe une certaine partie de la surface métallique, sensiblement constante d'une expérience à l'autre, qui n'est pas attaquée immédiatement. Il rattache ce fait à la géométrie particulière des grains de poudre. Il suppose alors que la surface de l'interface métal-oxyde va croissante au cours du temps et qu'elle devient constante au bout d'un temps τ correspondant au début du stade parabolique.

Cependant, on peut formuler une autre hypothèse. En effet, l'examen radiocristallographique de la surface du métal avant réaction indique la présence d'une pellicule d'oxydes formée d'un mélange PbO_α-PbO_β.

L'épaisseur d'une telle pellicule n'est pas mesurable par des moyens simples, cependant, il est certain qu'elle est très fine, le métal gardant sa coloration naturelle.

De plus, ce film, comme l'a montré PAMFILOV, est semi-conducteur du type n avant l'introduction du gaz oxydant.

Dès le début de la réaction, on assiste donc à la croissance d'une couche de PbO_α sur un film d'oxydes différents et dont la nature des porteurs de charge varie au cours du temps, ces oxydes devenant de type p en présence de l'atmosphère oxydante. Cette croissance correspond à la partie non parabolique.

Cependant, l'oxyde PbO_β étant plus compact que PbO_α on peut penser que la diffusion y est plus difficile. On devrait donc assister à un régime cinétique contrôlé par la diffusion à travers cet oxyde PbO_β. Cet oxyde gardant une épaisseur constante, le régime devrait être linéaire. D'autre part, comme il est recouvert (par l'oxyde PbO_α formé par la réaction) donc non au contact de l'atmosphère gazeuse, les constantes de vitesse devraient être égales dans le cas des réactions (1) et (2). Or, ce n'est pas le cas.

Nous avons donc cherché à savoir si cet oxyde PbO_β existait toujours sur un échantillon dont le gain de masse avait atteint la période parabolique. L'analyse par diffraction X a montré que nous n'avions plus en présence que Pb et PbO_α. La forme PbO_β a disparu. Le schéma 22 montre l'évolution des oxydes en fonction du degré d'avancement. On constate que les pics de PbO_β diminuent et s'annulent à un certain moment. Cet instant correspond au début du stade parabolique, pendant lequel on n'observe bien qu'une couche de PbO_α sur un support de plomb.

6 - CONCLUSION

En résumé, nos expériences s'expliquent très bien si l'on admet pour PbO_α la conductivité p. Les vitesses des réactions (1)(oxygène) et (2)(NO) sont alors régies par la diffusion des lacunes métalliques non ionisées $<2h^+>^o_{2+}$. Par contre, il n'a pas été possible de le montrer avec certitude dans le cas de la réaction (3)(NO_2).

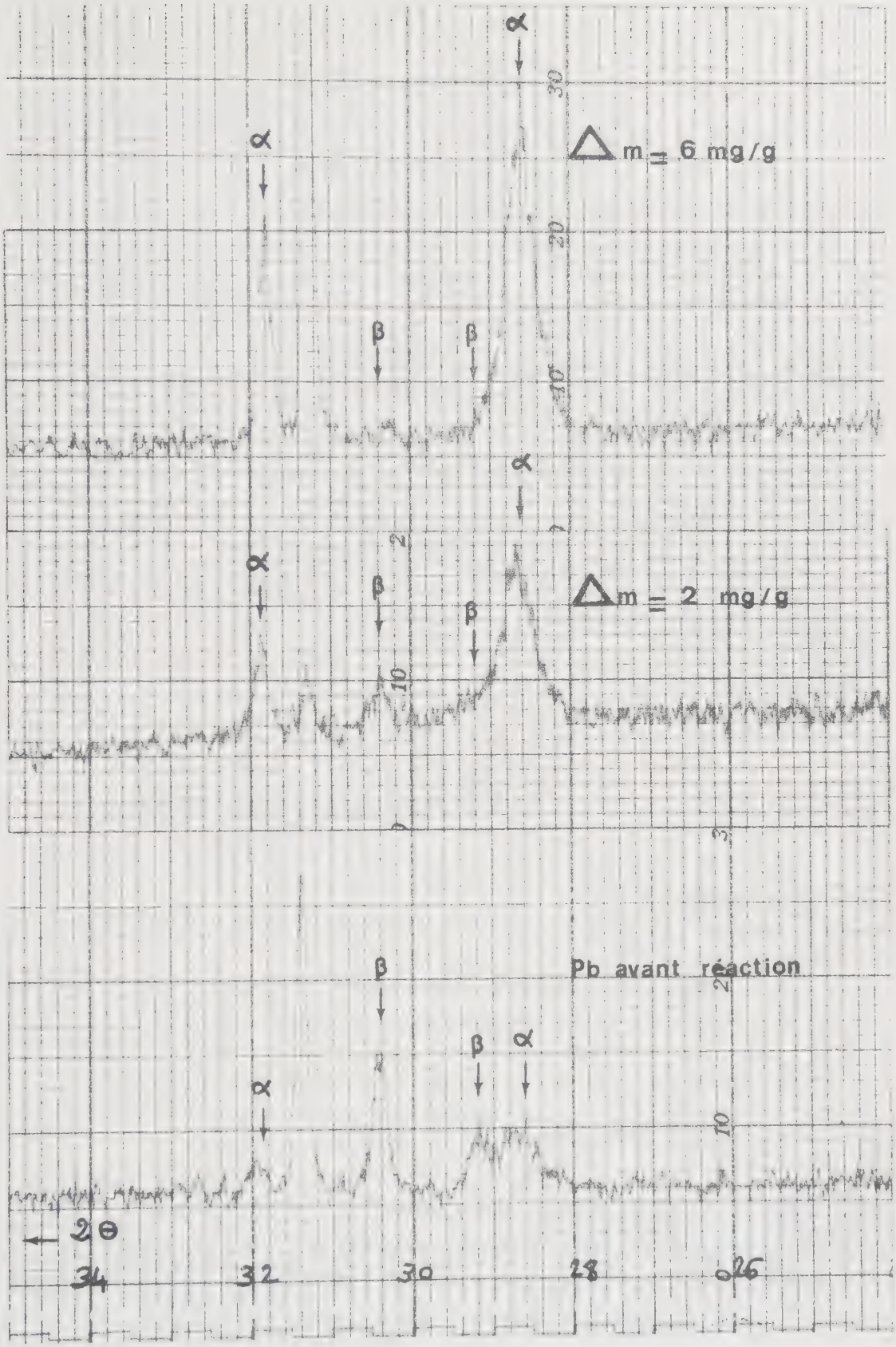


FIG. 22 : Disparition de l'oxyde PbO_β
pendant la période initiale de l'oxydation

Chapitre III

OXYDATION DU TITANE

Le titane est un métal de transition appartenant à la famille IV b.

Il se présente sous deux variétés allotropiques :

- Ti_α, hexagonal, forme stable à la température ordinaire
- Ti_β, cubique centré, stable au-dessus de 883°C et jusqu'à sa température de fusion (1660°C).

1 - OXYDATION PAR L'OXYGENE

1 - Le système titane-oxygène

Le titane forme avec l'oxygène de nombreux oxydes dont les plus courants sont : TiO, Ti_2O_3 et TiO_2 (24)(25).

De plus, l'oxygène y est très soluble, comme en témoignent les chiffres suivants (26)(27) :

- 34 At % dans la phase α au-dessus de 600°C
- 8 At % dans la phase β à 1000°C

Récemment, l'analyse par diffraction de neutrons a révélé dans les solutions solides Ti_α-O la présence de structures ordonnées auxquelles on peut attribuer les formules Ti_2O, Ti_3O, Ti_6O (28) où l'oxygène se range régulièrement dans les sites octaédriques du réseau hexagonal compact du métal.

L'analyse radiocristallographique de ces composés fait apparaître la présence de raies de surstructure qu'on ne décèle pas dans les solutions solides désordonnées de même composition (29)(30)(31).

2 - Etude cinétique de l'oxydation

a) - Bibliographie

L'oxydation du titane par l'oxygène sec au-dessus de 600°C conduit toujours à la variété quadratique de l'oxyde TiO_2 (rutile) (32) à (43).

Les études de conductivité ont montré que cet oxyde est semi-conducteur du type n à lacunes anioniques. A température élevée (800°C) les lacunes sont totalement ionisées. L'oxyde TiO_2 peut donc se représenter par le schéma (32) :

$$<Ti^{4+}>^{o}_{4+} \quad , \quad (2-x)\ <O^{2-}>^{o}_{2-} \quad ; \quad x < >^{2+}_{2-} \quad , \quad 2\ x\ e^{-}$$

La loi de croissance de cet oxyde par la réaction directe

$$Ti + O_2 \rightarrow TiO_2$$

est parabolique dans les premiers instants pour des températures comprises entre 650 et 1000°C. La durée de cette période est d'autant plus courte que la température est élevée.

Ce stade parabolique est suivi d'une période linéaire elle même parfois suivie d'un deuxième stade parabolique.

En ce qui concerne le premier stade parabolique, les explications divergent totalement selon les auteurs.

Pour JENKINS (33)(34) la première partie de l'oxydation est contrôlée concurrentiellement par la diffusion de l'oxygène dans le métal et par la formation d'une couche compacte de rutile soumise au mécanisme de WAGNER.

Ce stade parabolique se poursuit jusqu'à une épaisseur critique de la couche de rutile, sensiblement constante pour toutes les températures.

La phase linéaire qui suit, résulte du décollement successif de petites écailles d'épaisseur critique.

Pour KINNA et KNORR (35) et pour HURLEN (36) le premier stade parabolique est régi par un processus de diffusion dans lequel les ions Ti^{4+} jouent un rôle prépondérant.

Malheureusement, ces résultats sont incomplets et la majorité des auteurs réjoint les conclusions de JENKINS en insistant surtout sur la prépondérance de la diffusion de l'oxygène dans le métal (37)(38)(39).

On doit constater que l'influence de la pression d'oxygène sur la vitesse d'oxydation est très souvent négligée.

Seuls, KOFSTAD, HAUFFE et KJOLLESDAL (40) font apparaître l'indépendance de la vitesse du premier stade entre 1 et 760 torrs. Par contre, dans ce même domaine, ils notent une influence légère sur la vitesse du stade linéaire.

Malheureusement, les auteurs ne mentionnent plus ce fait dans leurs travaux suivants.

Notons enfin que MORTON et BALDWIN (41) puis KINNA et KNORR (35) mettent en évidence de fines pellicules d'oxydes TiO et Ti_2O_3 au contact du métal oxydé à 1000°C pendant quelques heures.

En conclusion, on remarque que le titane répond aux impératifs que nous nous sommes fixés au début de cette étude :

- l'oxyde formé est semi-conducteur du type n
  la loi cinétique avec l'oxygène est parabolique
  (du moins dans les premiers instants de la réaction).

b) - Résultats expérimentaux

Etant donné le nombre et la disparité des valeurs des constantes de vitesse du premier stade parabolique, nous

avons oxydé plusieurs échantillons de titane aux températures de 700, 750 et 800°C. Nos résultats recoupent correctement ceux de JENKINS que nous reproduisons sur la figure 23. Sur le tableau suivant nous avons également noté nos constantes de vitesse en regard de celles obtenues par JENKINS :

Tableau X

T°C	700	750	800
K_p JENKINS $mg^2.cm^{-4}.h^{-1}$	0,045	0,125	0,240
Nos travaux K_p $mg^2.cm^{-4}.h^{-1}$	0,040	0,119	0,223

L'énergie d'activation calculée par JENKINS est voisine de 50 Kcal/mole. Cette valeur est citée pratiquement par tous les auteurs et correspond à l'énergie d'activation de diffusion de l'oxygène dans les solutions solides Ti_α-O inférieures à la composition $TiO_{0,3}$. Notons qu'elle ne peut être confondue avec l'énergie d'activation de diffusion des lacunes anioniques dans les couches de rutile qui est voisine de 26 Kcal/mole (37)(42)(43).

II - OXYDATION PAR LE MONOOXYDE D'AZOTE

1 - Résultats expérimentaux

Nous avons étudié l'action du monooxyde d'azote sur le titane pour des températures variant entre 720 et 915°C. La pression du gaz a été fixée à 100 torrs.

a) Courbes cinétiques

Les résultats obtenus avec le métal Koch Light sont reproduits sur la figure 24. On constate que les courbes

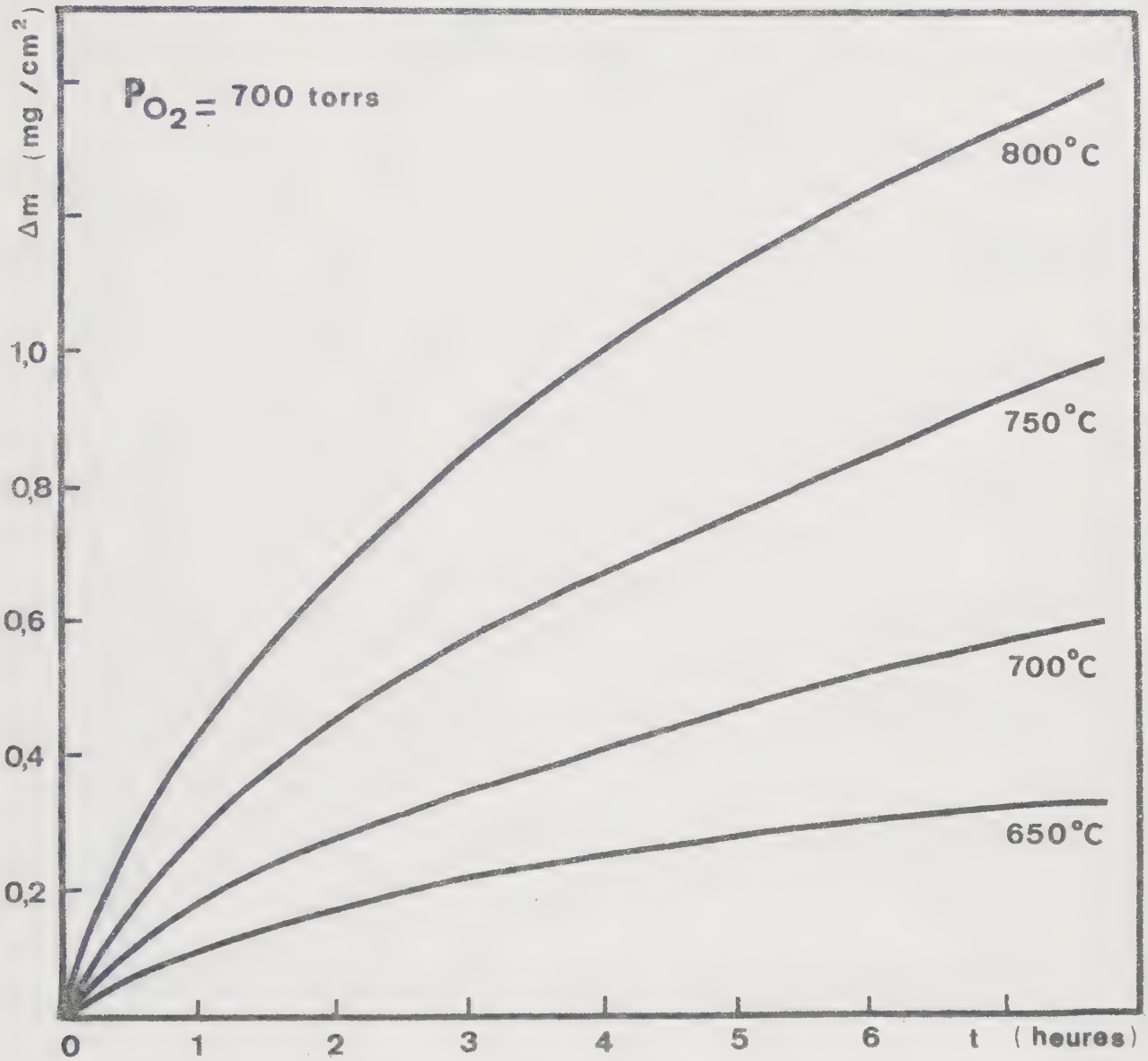


FIG. 23 (d'après JENKINS)

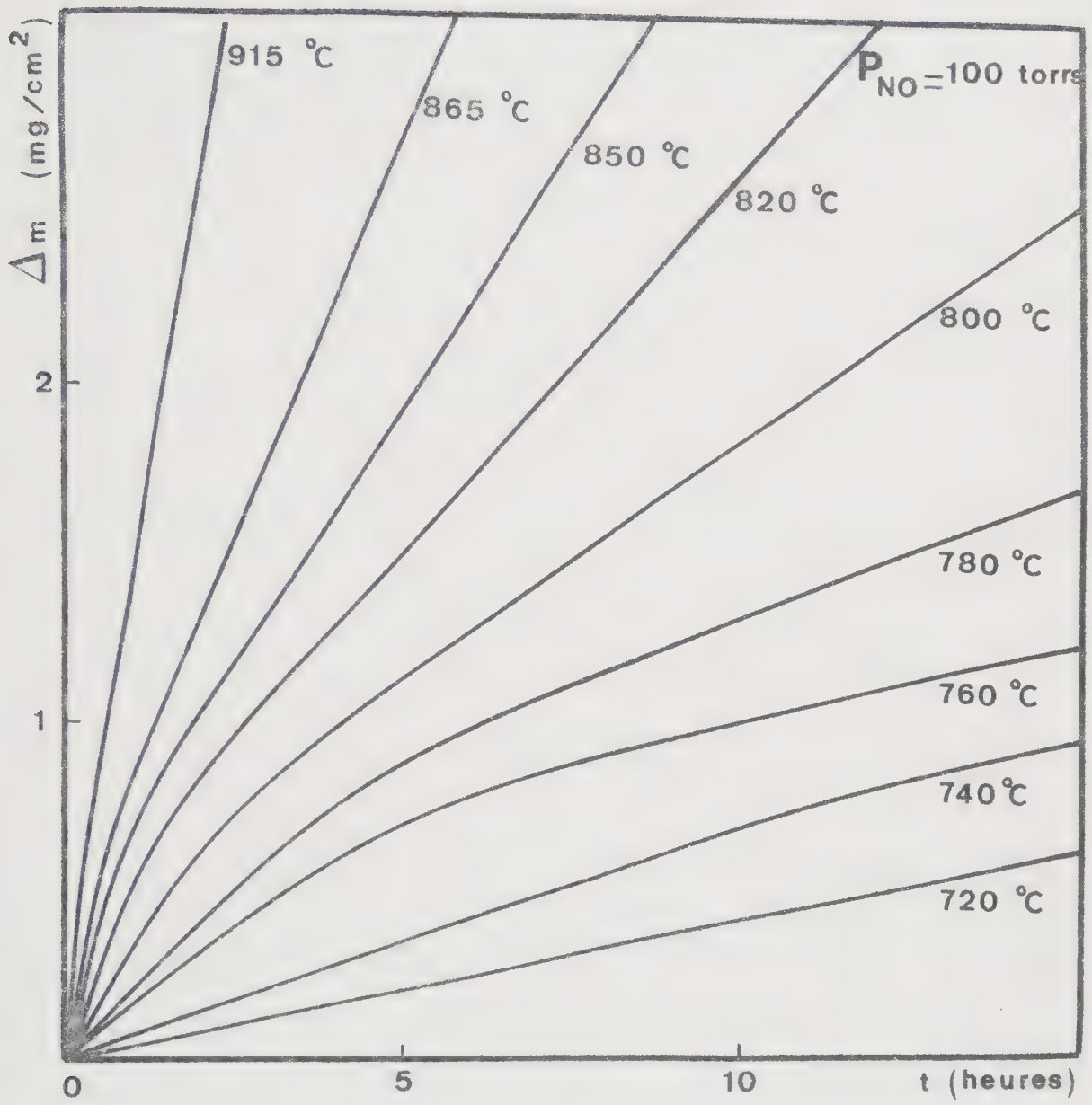

Δ_m (mg/cm^2)
915 °C
865 °C
850 °C
820 °C
P_{NO}=100 torrs
800 °C
780 °C
760 °C
740 °C
720 °C
2
1
0
5
10
t (heures)

FIG. 24

cinétiques comprennent trois parties :

- un premier stade linéaire, débutant dès l'introduction du gaz et se poursuivant jusqu'à un gain de masse de 0,6 mg/cm^2. Cette valeur est atteinte d'autant plus rapidement que la température est plus élevée,

- un stade intermédiaire, d'allure parabolique, qui n'est pas reproductible,

- un deuxième stade linéaire qui se poursuit jusqu'à la fin de nos expériences.

Eventuellement, aux températures élevées, la vitesse tend ensuite à diminuer et la loi cinétique devient parabolique.

Nous avons noté dans le tableau suivant les valeurs des constantes de vitesse K_1 et K_2 des deux stades linéaires.

Tableau XI

T°C	720	740	760	780	800	820	850	865	915
K_1 $mg.cm^{-2}.h^{-1}$	0,036	0,062	0,135	0,177	0,200	0,500	0,790	invisible	invisible
K_2 $mg.cm^{-2}.h^{-1}$	invisible	0,040	0,048	0,063	0,123	0,234	0,395	0,533	1,280

Notons ici que la provenance du métal influe sur la valeur des constantes de vitesse. Ce fait est bien connu dans le cas du titane. Elle influe également sur le degré d'avancement auquel se produit la rupture de pente des courbes cinétiques.

Dans le cas du métal Koch Light, d'épaisseur 1 mm, nous avons signalé que cette rupture de pente se produit pour un gain de masse de 0,6 mg/cm^2.

Elle se produit pour 0,1 mg/cm^2 dans le cas du métal Ugine-Kuhlmann dont l'épaisseur est voisine de 0,4 mm.

Nous verrons par la suite que ce phénomène a son importance.

b) - *Produits formés*

L'examen radiocristallographique a démontré que l'évolution des courbes cinétiques correspond à l'apparition ou à la disparition de certains produits.

- Pendant le premier stade linéaire, on constate concurrentiellement la dissolution de l'oxygène dans le métal et la présence de l'oxyde TiO. Nous obtenons toujours cet oxyde sous sa forme cubique faces centrées. Il ne représente d'ailleurs que 10 % environ de la quantité totale d'oxygène fixée.

- Le ralentissement de la réaction (stade intermédiaire d'allure parabolique) correspond à l'apparition de TiO_2.

- Pendant le deuxième stade linéaire, on n'observe plus que l'oxyde TiO_2. L'oxyde TiO a complètement disparu des diffractogrammes. On peut donc affirmer, soit qu'il est inexistant, soit que son épaisseur est inférieure à 50 Å.

Si on effectue un examen aux rayons X des couches externes du métal, après avoir décollé la couche de rutile obtenue pendant le deuxième stade linéaire, on met en évidence la réflexion (0,0,3) du réseau hexagonal de la solution solide Ti_α-O (44). Cette raie de surstructure correspond à l'arrangement ordonné des atomes d'oxygène dans les sites octaédriques de ce réseau. Nous sommes en présence du composé de formule Ti_2O (fig. 25).

A aucun moment l'analyse chimique n'a révélé la présence d'azote en solution dans le métal. Une seule fois,

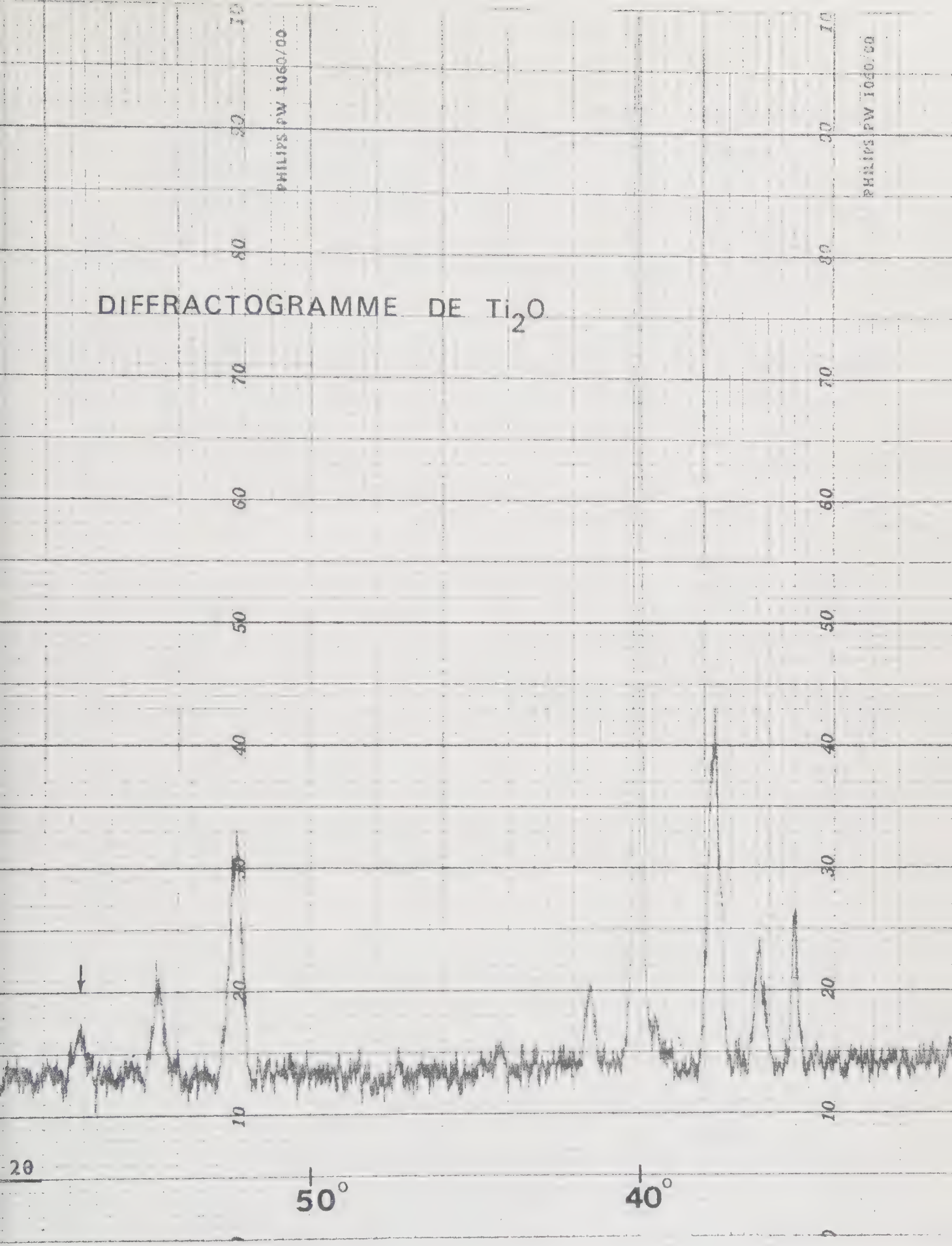

DIFFRACTOGRAMME DE Ti_2O
PHILIPS PW 1060/00
PHILIPS PW 1040/00
2θ
50°
40°

FIG. 25

un échantillon oxydé pendant 20 heures à 950°C a permis de doser 30 µg d'azote soit 3.10^{-4} du gain de masse total. Nous admettrons donc que l'azote libéré se retrouve totalement dans la phase gazeuse.

c) - *Influence de la température*

Sur la figure 26, nous avons porté ln K en fonction de l'inverse de la température absolue pour les deux constantes K_1 et K_2. Les énergies d'activation des deux processus sont égales à 50 kcal/mole.

d) - *Influence de la pression*

Nous avons étudié également l'influence de la pression de monooxyde d'azote sur les constantes de vitesse K_1 et K_2. Les résultats concernant la première loi linéaire sont reproduits sur la figure 27. L'étude a été réalisée à 730°C. On remarque que la constante K_1 est une fonction linéaire de P_{NO} dans l'intervalle 35-400 torrs.

Comme la courbe doit passer par l'origine, la loi de pression au-dessous de 35 torrs doit être différente. Malheureusement, nous n'avons pu obtenir de résultats satisfaisants dans ce domaine.

Contrairement au premier stade linéaire, la vitesse du deuxième parait indépendante de la pression dans l'intervalle 20-200 torrs à la température de 835°C. Les valeurs des constantes de vitesse sont reproduites ci-dessous :

P_{NO} (torrs)	20	60	100	125	150	200
K_2 $mg.cm^{-2}$ x heure	0,324	0,320	0,310	0,346	0,295	0,340

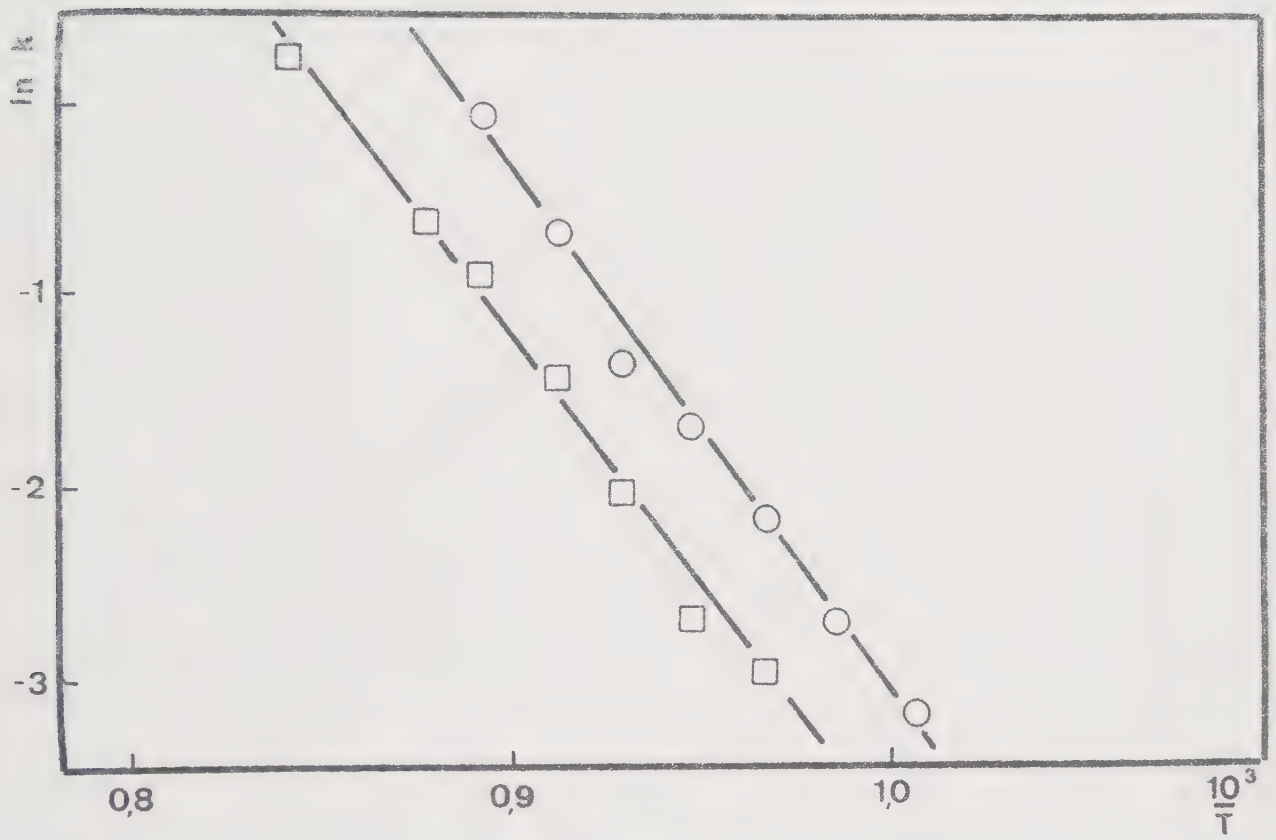


FIG. 26

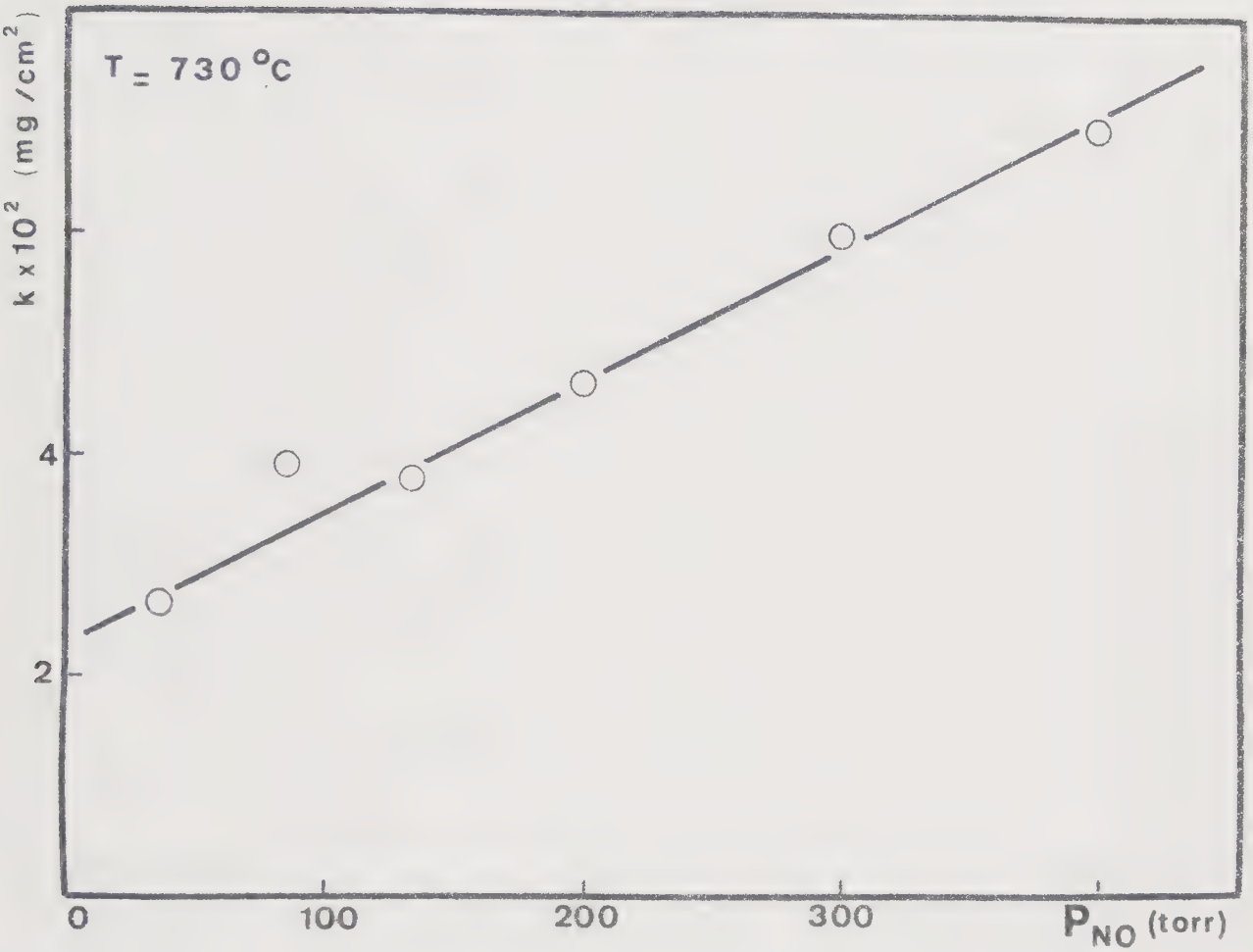


FIG. 27

e) - Mise en évidence d'un gradient de concentration en oxygène dans le métal

Nous avons effectué des mesures de microdureté sur des sections d'échantillons pour différents degrés d'avancement. La figure 28 représente la dureté Vickers en fonction de la distance à l'interface métal-oxyde. Le métal utilisé est ici le métal Ugine Kuhlmann.

Le fait le plus intéressant à noter, en dehors de l'existence d'un gradient de concentration en oxygène, est que la dureté au centre (d = 200 µ) augmente rapidement avec le degré d'avancement.

Il est donc probable que les atomes d'oxygène provenant des faces opposées de l'échantillon se rejoignent en son coeur. On conçoit donc que l'épaisseur de l'échantillon joue un rôle important dont il faudra tenir compte quand nous proposerons un mécanisme qui puisse rendre compte de nos courbes cinétiques.

f) - Porosité des produits formés

La figure 29 représente le volume de mercure ayant pénétré dans les pores en fonction du diamètre de ceux-ci. Elle est tracée pour un échantillon oxydé pendant 20 heures à 900°C.

Nous observons que la couche de rutile est poreuse, mais qu'il n'existe pas de dimension de pores qui prédomine. La porosité totale de cet échantillon ($\frac{\text{volume des pores}}{\text{volume total}}$) est égale à 26 %.

Sur les couches de TiO obtenues pendant la première loi linéaire, aucune mesure n'a pu être réalisée. L'épaisseur maximale de ces couches avoisine 0,2 µ. Si de telles couches sont poreuses, la méthode de porosimétrie au mercure ou la méthode B.E.T. sont inefficaces.

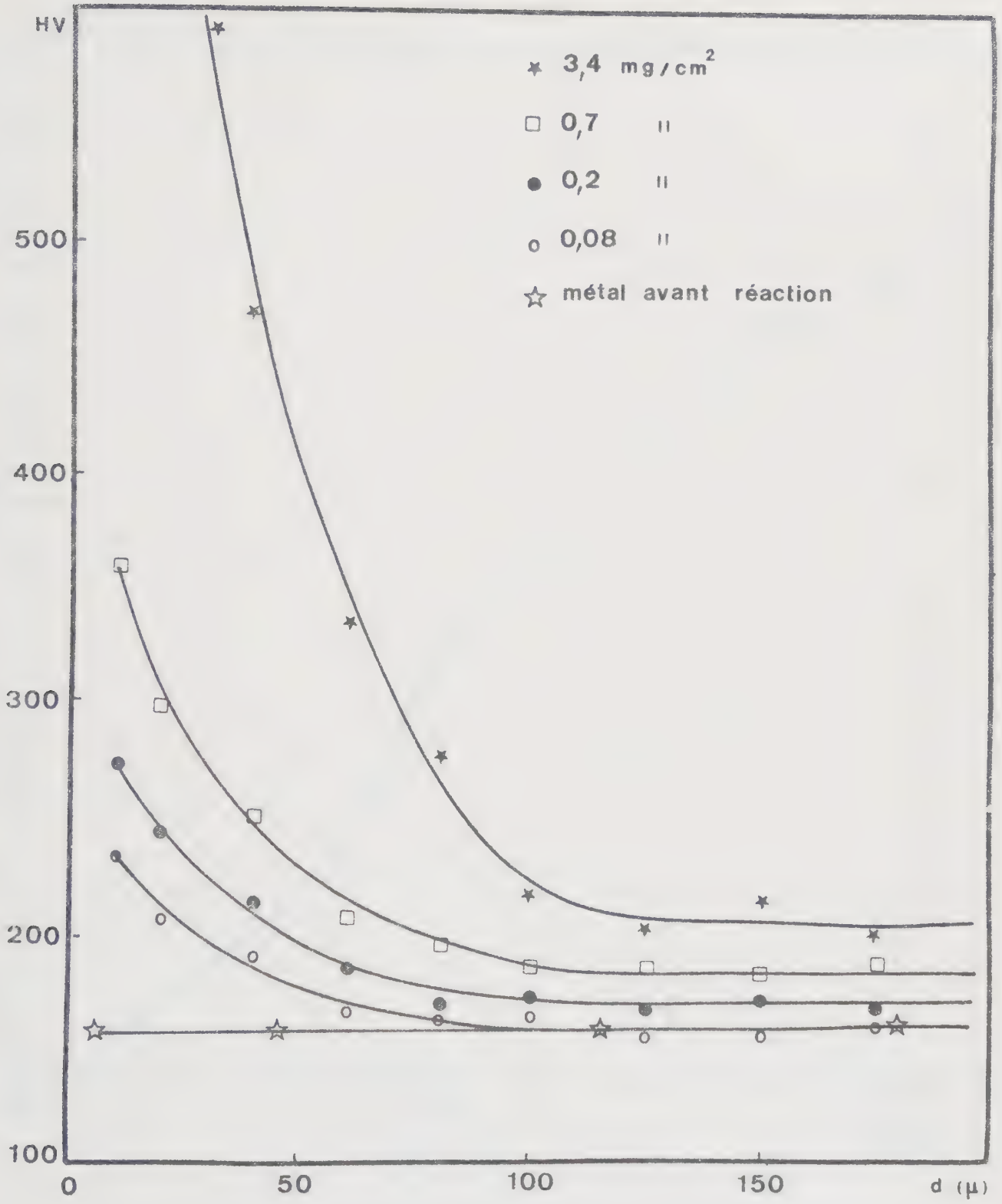

HV
500
400
300
200
100
0
50
100
150
d (μ)
3,4 mg/cm²
0,7 "
0,2 "
0,08 "
métal avant réaction

FIG. 28

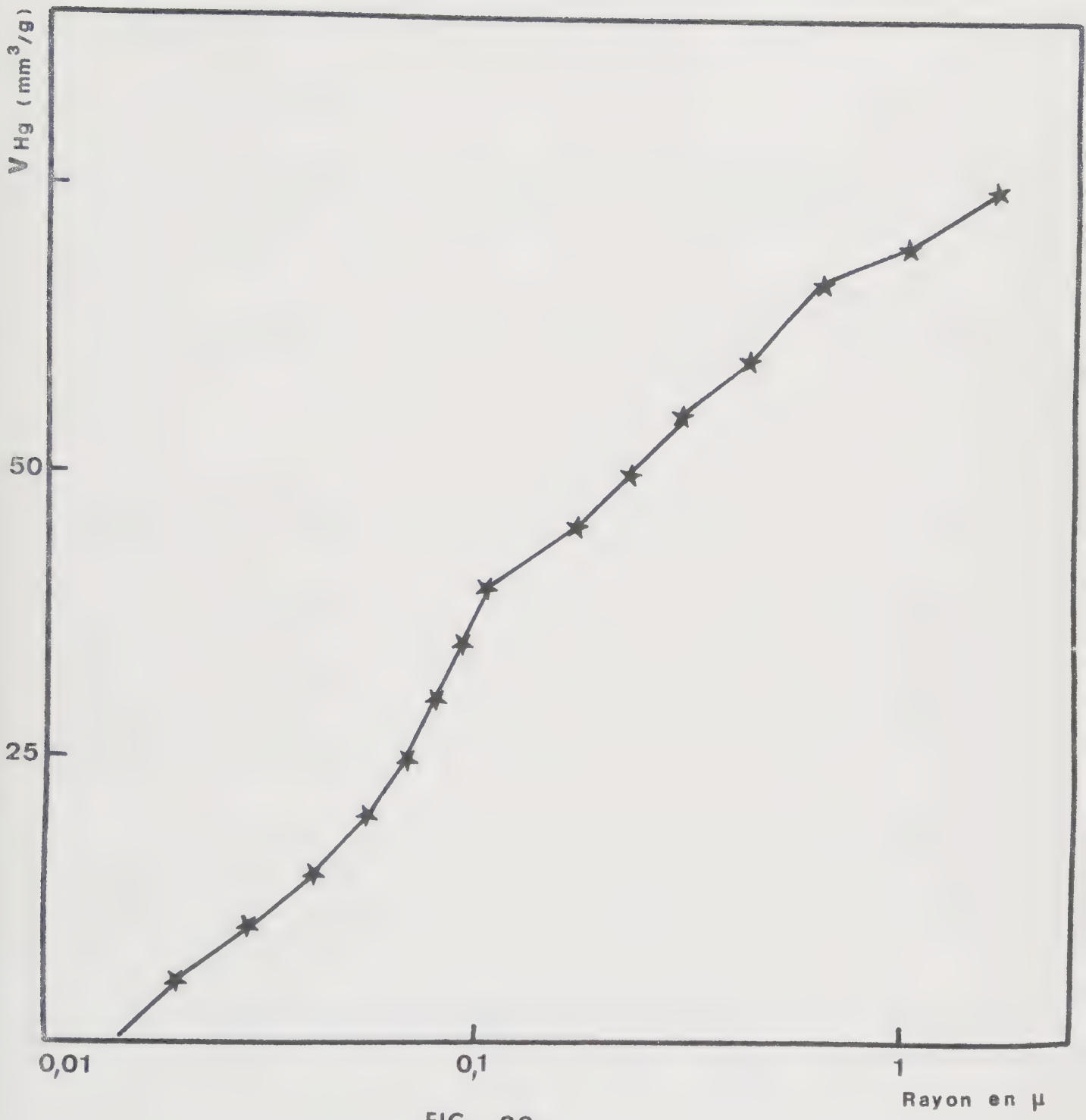


FIG. 29

Cependant, nous avons noté qu'il est impossible de les décoller de leur support ni même de les rayer avec un objet métallique. On peut donc considérer qu'elles sont compactes, comme c'est généralement le cas pour les couches minces.

2 - Discussion

Nos résultats expérimentaux font apparaître des différences notables entre l'oxydation du titane par l'oxygène et par le monooxyde d'azote.

Nous nous proposons donc de rechercher un mécanisme qui puisse rendre compte de ces différences.

a) - Premier stade linéaire

Pendant le premier stade linéaire, on observe la croissance d'une couche de TiO cubique faces centrées.

Rappelons qu'on connait trois variétés allotropiques de l'oxyde TiO. Sous la variété cubique faces centrées, type NaCl que nous obtenons, il peut contenir entre 40 et 55 atomes % d'oxygène du fait de l'existence soit de lacunes de titane, soit de lacunes d'oxygène (24).

En fait, dans notre étude, son paramètre de maille varie toujours entre 4,18 et 4,20 Å. Par comparaison avec les travaux d'ANDERSON reproduits sur la figure 30, on peut affirmer que sa composition varie entre $TiO_{0,65}$ et $TiO_{1,00}$.

Nous considérons donc que la diffusion dans cet oxyde se fait toujours par l'intermédiaire des lacunes anioniques.

Pour proposer un mécanisme, il est important de se demander pourquoi la réaction du monooxyde d'azote sur l'oxyde TiO selon le schéma :

$$TiO + NO \rightarrow TiO_2 + \frac{1}{2} N_2$$

ne se produit pas.

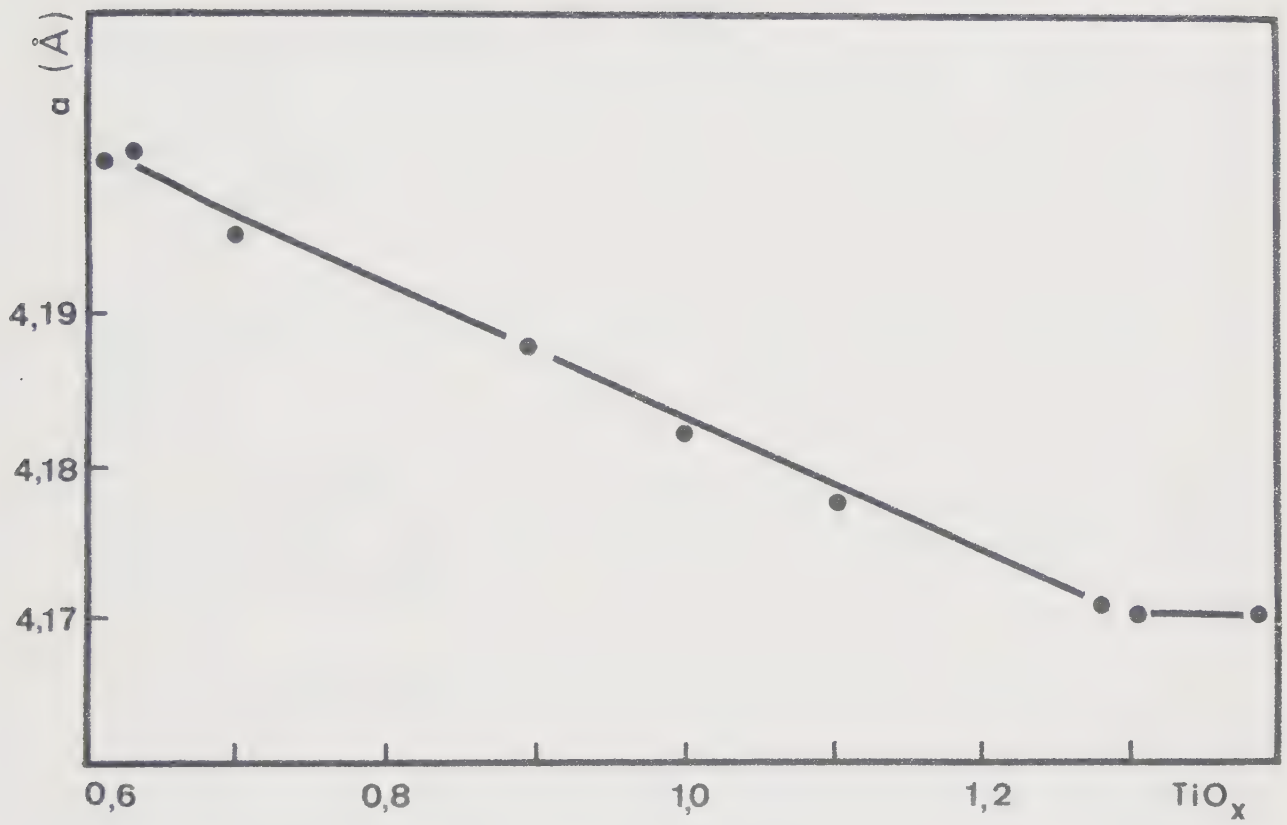


FIG . 30 (d'après ANDERSON)

En effet, l'enthalpie libre de cette réaction est nettement négative aux températures auxquelles nous travaillons (45) :

à 700°C : $\Delta G = -74,9$ Kcal/mole

à 900°C : $\Delta G = -60,3$ Kcal/mole

D'autre part, la vitesse de cette réaction n'est pas nulle à ces températures : en effet, nous avons mis en présence de l'oxyde TiO du commerce et du monooxyde d'azote. Dans tous les cas, la transformation $TiO \rightarrow TiO_2$ commence dès l'introduction du gaz et se poursuit avec une vitesse non négligeable.

Nous n'avons pu malheureusement chiffrer cette vitesse étant donné l'irrégularité de surface des pastilles de TiO.

En définitive, on peut penser que l'absence de transformation $TiO \rightarrow TiO_2$ est liée à la présence du métal au contact immédiat de l'oxyde.

Nous proposons donc le mécanisme suivant :

Dès la formation d'une fine pellicule compacte d'oxyde TiO (premières secondes de la réaction), les ions oxyde diffusent rapidement de l'extérieur vers l'intérieur de cet oxyde suivant le schéma .

$$NO + s \rightleftarrows NO\text{-}s$$

$$NO\text{-}s + \langle 2e^- \rangle^{o}_{2-} \rightleftarrows \langle O^{2-} \rangle^{o}_{2-} + \frac{1}{2} N_2 + s$$

$$Ti \rightleftarrows \langle Ti^{2+} \rangle^{o}_{2+} + \langle 2e^- \rangle^{o}_{2-}$$

A l'interface interne, la majorité de ceux-ci sont absorbés par le métal suivant une réaction que nous schématisons ainsi (46) :

$$\langle O^{2-} \rangle^{o}_{2-} \rightleftarrows ((O)) + \langle 2e^- \rangle^{o}_{2-}$$

en formulant par ((O)) un atome d'oxygène en solution dans le métal.

Cette formulation fait apparaître nettement une création "anormale" de lacunes anioniques $<2e->^{o}_{2-}$, à l'interface interne, création qui s'ajoute à celle due à la demi-réaction interne.

Le flux de diffusion de ces lacunes de l'intérieur vers l'extérieur de l'oxyde devient donc très élevé. On peut penser alors que c'est un processus interfacial qui limite la cinétique.

L'étude de l'influence de la pression permet de penser que ce processus pourrait être la sorption des molécules de NO sur la surface de l'oxyde.

La concentration de ces molécules en surface restant faible on s'explique ainsi pourquoi l'oxyde TiO n'est pas transformé en oxyde TiO_2.

b) - Stade intermédiaire d'allure parabolique

A un certain moment, comme le montrent les courbes de microdureté, la diffusion de l'oxygène atteint le coeur de l'échantillon, ce qui entraîne la diminution de la vitesse de solubilisation de l'oxygène dans le métal.

On assiste alors parallèlement à la diminution de la vitesse de création des lacunes "anormales" :

$$<O^{2-}>^{o}_{2-} \rightleftarrows ((O)) + <2e^{-}>^{o}_{2-}$$

De ce fait, le flux de diffusion des ions oxyde dans la couche de TiO diminue notablement jusqu'à devenir le processus limitant.

A cet instant, le facteur de recouvrement θ augmente et les molécules de monooxyde d'azote réagissent en phase adsorbée sur l'oxyde TiO.

On observe alors l'apparition de l'oxyde TiO_2.

c) - *Deuxième période linéaire*

La deuxième période linéaire de nos courbes cinétiques est très semblable au stade linéaire de l'oxydation par l'oxygène.

Dans les deux cas, on obtient TiO_2, très blanc et notablement poreux. De plus, les couches externes du métal sont saturées en oxygène.

- KOFSTAD (39) leur attribue la formule d'une solution solide $TiO_{0,35}$

- Nous mettons nous-mêmes en évidence le composé Ti_2O.

Par contre, nous n'obtenons pas de variation de la vitesse d'oxydation avec la pression de NO entre 20 et 200 torrs, alors que KOFSTAD émet l'hypothèse d'une légère influence de la pression d'oxygène.

De nombreuses lois linéaires sans influence de pression ont été répertoriées par différents auteurs, notamment dans le cas de l'oxydation du cérium (47)(48), du tungstène (49), de l'uranium (50) et du thorium (51).

Dans tous ces cas, les auteurs admettent l'existence de deux couches d'oxydes différents dont le moins oxygéné, au contact du métal, est compact alors que le plus oxygéné est poreux.

Des résultats identiques ont été obtenus dans le cas où il n'existe qu'un seul oxyde en contact avec le métal (oxydation de l'aluminium (52)(53), du hafnium (54), du calcium (55) et du magnésium (56)(57)(58).

L'oxyde formé est alors compact au voisinage du métal et poreux à l'extérieur.

Le processus limitant est la diffusion à travers la couche d'oxyde compact, celle-ci gardant au cours du temps une épaisseur constante. Tout se passe alors comme si la cinétique était fixée par une réaction interfaciale du type :

oxyde compact → oxyde poreux

Dans notre cas, l'épaisseur maximale des couches de TiO obtenues pendant le premier stade linéaire est de 0,2 µ. La transformation complète d'une telle couche en TiO_2 conduit à une épaisseur de 0,4 µ. Or, JENKINS note que la compacité des couches de rutile n'est pas modifiée tant qu'elles n'atteignent pas une épaisseur de 6,5 µ. Nous admettrons donc que notre couche, bien moins épaisse, reste compacte et il n'est pas logique de penser, comme le font certains auteurs, qu'à un certain moment cette couche compacte de rutile se brise totalement, donnant ainsi au gaz le libre accès à la surface métallique.

Une hypothèse plus vraisemblable est qu'il existe toujours au contact du métal une fine pellicule d'oxyde TiO_2 compacte, qui croît à son interface interne et se détruit à son interface externe pour donner un oxyde plus divisé.

C'est ce que nous avons cherché de mettre en évidence sur des coupes d'échantillons oxydés jusqu'à un degré d'avancement suffisant (transformation complète de TiO en TiO_2).

Cette étude a été facilitée du fait de la variation de couleur des couches de rutile en fonction de leur composition. On sait en effet, qu'elles apparaissent blanches ou gris-bleuté suivant qu'elles sont stoéchiométriques ou non (38).

Nous n'avons obtenu aucun résultat sur les coupes transversales habituelles.

Nous avons donc réalisé des coupes sous un angle faible (15°) comme l'indique le schéma 31.

Les résultats obtenus sont beaucoup plus satisfaisants. Des exemples en sont donnés sur la figure 32.

On remarque entre le métal et l'oxyde TiO_2 poreux une région foncée dont l'épaisseur fictive, mesurée sur la micrographie est voisine de 2 µ. Son épaisseur réelle est donc environ 0,5 µ.

Cette région sombre ne peut être que de l'oxyde car le métal garde son éclat même s'il a dissous de l'oxygène. Cet oxyde ne peut être que TiO_2 puisque l'analyse radiocristallographique n'en met pas d'autre en évidence.

Notons que son épaisseur (0,5 µ) est bien en accord avec l'épaisseur d'une couche de rutile obtenue par oxydation d'une pellicule de TiO de 0,2 µ.

Pour obtenir un renseignement supplémentaire, nous avons décollé la couche de rutile poreux d'un autre échantillon oxydé à 850°C pendant 15 heures.

Du fait des inégalités de la surface métallique, un léger polissage permet de mettre nettement en évidence à l'oeil les trois phases en présence : métal, oxyde sombre et oxyde blanc.

Si l'on poursuit alors le polissage jusqu'à disparition de l'oxyde blanc, on peut prendre un cliché de rayons X du produit sombre. Cette analyse montre bien que nous sommes toujours en présence de l'oxyde TiO_2.

Nous pouvons donc conclure avec certitude à la présence, au contact du métal, d'une couche de rutile compacte, non stoéchiométrique.

Le mécanisme de LORIERS (40) s'applique donc dans notre cas : nous sommes en présence d'un processus de diffusion

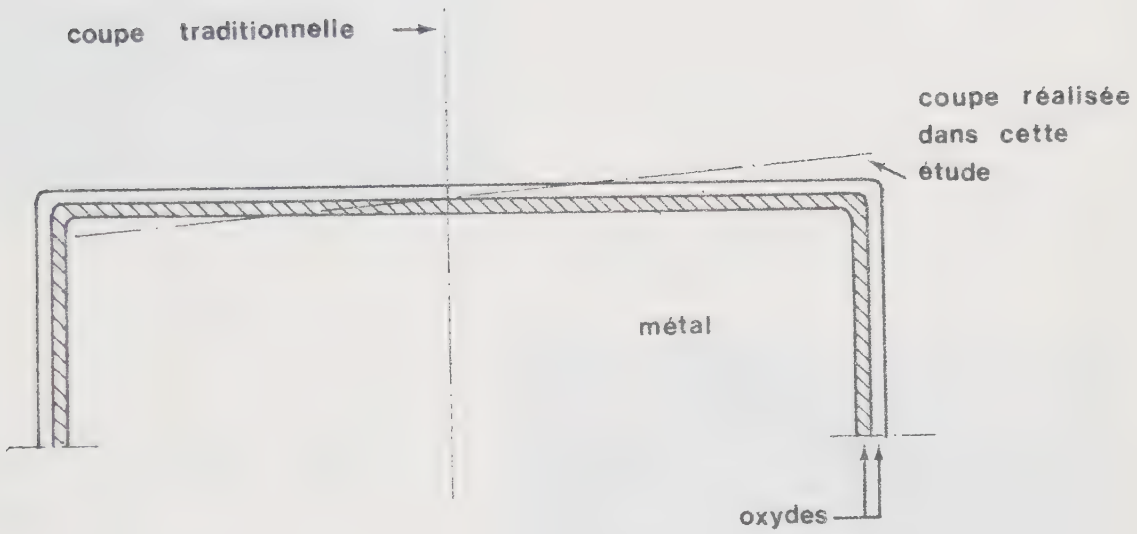
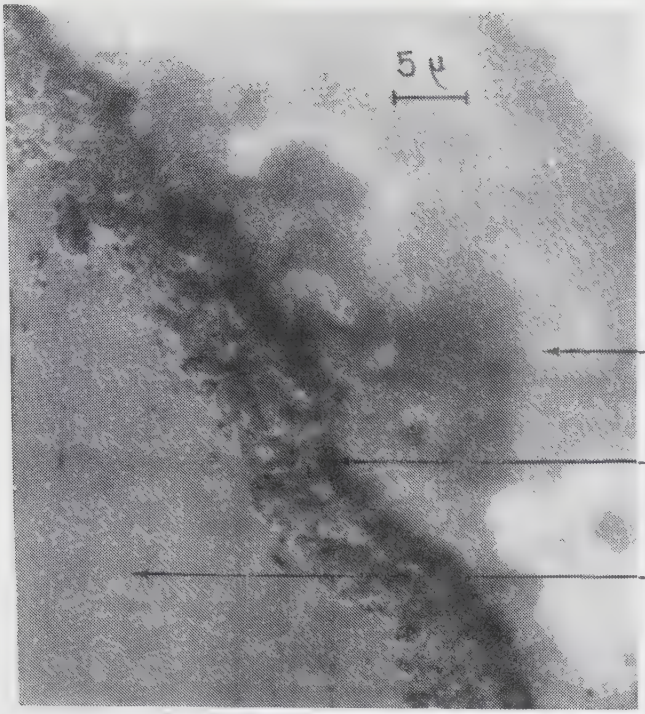

coupe traditionnelle
coupe réalisée
dans cette
étude
métal
oxydes

FIG. 31



a/ Echantillon oxydé à 865 °C pendant 5 h.

TiO_2 poreux

TiO_2 compact

Ti

TiO_2 poreux

b/ Echantillon oxydé à 865 °C pendant 15 h.

TiO_2 compact

Ti

FIG. 32

à travers une couche de rutile compacte dont l'épaisseur reste constante.

La théorie d'un tel phénomène conduit bien à une loi linéaire sans influence de pression.

3 - Conclusion

L'oxydation du titane par le monooxyde d'azote entre 720 et 915°C met en jeu plusieurs processus successifs :

- croissance d'une couche de monooxyde compacte et, concurrentiellement, dissolution d'oxygène dans le métal,

- transformation du monooxyde de titane en dioxyde compact (stade intermédiaire d'allure parabolique)

- croissance d'une couche de dioxyde poreux régie par un processus diffusionnel à travers la couche de dioxyde compact d'épaisseur constante (2ème loi linéaire).

III - REACTION DU TITANE AVEC LE DIOXYDE D'AZOTE

Nous avons mis en contact du titane avec du dioxyde d'azote à des températures variant entre 20 et 160°C.

1 - Courbes cinétiques

Les courbes thermogravimétriques obtenues sont reproduites sur la figure 33. La pression du gaz est fixée à 100 torrs.

Comme on peut le constater, il est impossible d'obtenir des courbes reproductibles entre deux essais effectués dans des conditions identiques. De plus, l'effet de la température est absolument imprévisible.

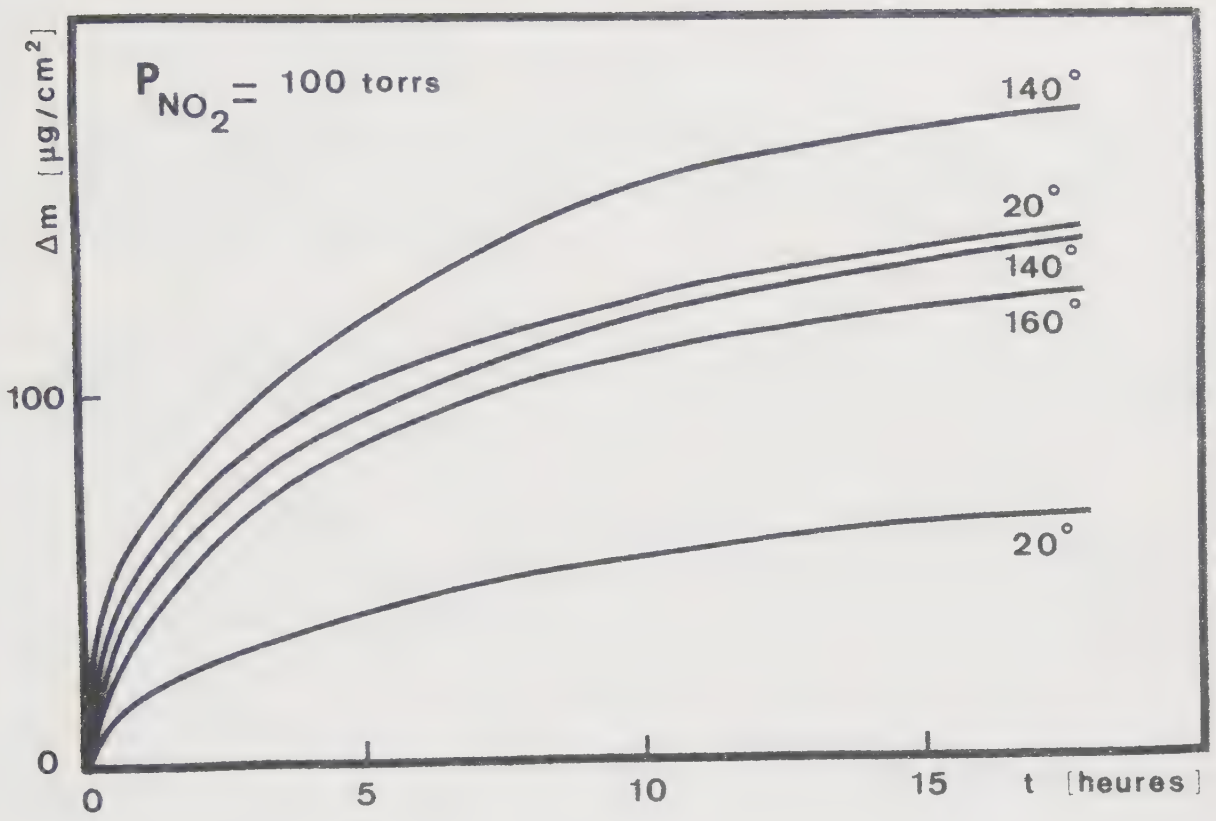


FIG. 33

2 - Produit formé

L'analyse radiocristallographique ne décèle pas de produit en surface du métal, pas plus que de gaz dissous dans celui-ci.

3 - Conclusion

L'absence de produit solide en surface du métal conduit à penser que nous sommes probablement en présence d'un phénomène d'adsorption.

En effet, il est possible, en fin d'expérience, de faire retomber l'échantillon à son poids de départ en faisant simplement un vide primaire dans l'appareil.

Cependant, si l'on admet que la surface occupée par une molécule de NO_2 adsorbée est voisine de 17 $\mathring{A}^2$, la masse de gaz fixée nous montre que nous sommes en présence d'au moins 2500 couches moléculaires.

Ce résultat surprenant est malheureusement inexploitable du fait de l'impossibilité d'atteindre un gain de masse constant.

Ce phénomène est probablement lié à la présence dans le gaz réactant, d'impuretés telles que l'oxygène, l'hémioxyde d'azote et l'argon. Ces gaz sont beaucoup moins adsorbables que le dioxyde d'azote et créent autour de l'échantillon une barrière pour les molécules de NO_2.

L'étude de l'adsorption du dioxyde d'azote sur le titane devrait donc fournir des renseignements intéressants mais il sera nécessaire de préparer ce gaz par une méthode qui le fournisse avec un degré de pureté satisfaisant.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été entrepris pour vérifier expérimentalement un résultat théorique, à savoir que, dans certains cas (oxyde de type n, réaction limitée par la demi-réaction interne ou la diffusion), la vitesse d'oxydation d'un métal est indépendante de la nature du gaz oxydant.

Les résultats obtenus montrent que ce but n'est pas atteint. En effet, nous avons montré que l'oxyde PbO obtenu par oxydation du plomb solide est un semi-conducteur du type p et ne convient donc pas pour cette vérification.

Dans le cas du titane, les phénomènes mis en jeu ne sont pas semblables avec l'oxygène et le monooxyde d'azote. La comparaison des vitesses d'oxydation ne permet donc aucune conclusion théorique.

Cependant, ce travail nous a permis d'apporter un argument supplémentaire en faveur de la conduction p du monooxyde de plomb quadratique.

Il nous a permis, en outre, de mettre en évidence quelques aspects inédits de la cinétique d'oxydation du titane par le monooxyde d'azote.

Nous avons pu, enfin, apporter une preuve de l'existence du composé Ti_2O dans les couches externes du métal soumis à l'oxydation par NO, ce qui n'avait jamais été fait précédemment.

ANNEXE I

Processus élémentaire mis en jeu dans la réaction :

$$G'_xG_y + \frac{ay}{b}\,M \rightleftarrows \frac{y}{b}\,M_aG_b + \frac{x}{2}\,G'_2$$ (formulation de BESSON |58|)

1 - Le produit M_aG_b est semi-conducteur n à métal intersitiel

$$G'_xG_y + s \rightleftarrows G'_xG_y - s$$

$$G'_xG_y - s + \frac{ay}{b}\,(M) \rightleftarrows \frac{ay}{b}\,\langle M^{m+}\rangle^{o}_{m+} + y\,\langle G^{g-}\rangle^{o}_{g-} + \frac{x}{2}\,G'_2 + s$$

$$\frac{ay}{b}\,M \rightleftarrows \frac{ay}{b}\,(M)$$

2 - Le produit M_aG_b est semi-conducteur n à lacunes de non-métal

$$G'_xG_y + s \rightleftarrows G'_xG_y - s$$

$$G'_xG_y - s + y\,\langle ge^{-}\rangle^{o}_{g-} \rightleftarrows y\,\langle G^{g-}\rangle^{o}_{g-} + \frac{x}{2}\,G'_2 + s$$

$$\frac{ay}{b}\,M \rightleftarrows \frac{ay}{b}\,\langle M^{m+}\rangle^{o}_{m+} + y\,\langle ge^{-}\rangle^{o}_{g-}$$

3 - Le produit M_aG_b est semi-conducteur de type p à non-métal interstitiel

$$G'_xG_y + s \rightleftarrows G'_xG_y - s$$

$$G'_xG_y - s \rightleftarrows y\,(G) + \frac{x}{2}\,G'_2 + s$$

$$\frac{ay}{b}\,M + y\,(G) \rightleftarrows \frac{ay}{b}\,\langle M^{m+}\rangle^{o}_{m+} + y\,\langle G^{g-}\rangle^{o}_{g-}$$

4 - Le produit M_aG_b est semi-conducteur de type p à lacunes métalliques

$$G'_xG_y + s \rightleftarrows G'_xG_y - s$$

$$G'_xG_y - s \rightleftarrows y\,\langle G^{g-}\rangle^{o}_{g-} + \frac{ay}{b}\,\langle mh^{+}\rangle^{o}_{m+} + \frac{x}{2}\,G'_2 + s$$

$$\frac{ay}{b}\,M + \frac{ay}{b}\,\langle mh^{+}\rangle^{o}_{m+} \rightleftarrows \frac{ay}{b}\,\langle M^{m+}\rangle^{o}_{m+}$$

ANNEXE II

Vitesse des processus élémentaires dans la réaction :

$$G'_x G_y + \frac{ay}{b} M \rightarrow \frac{y}{b} M_a G_b + \frac{x}{2} G'_2$$

(défauts diffusants neutres).

1 - Sorption

- *type n* :
- *type p* :

$$Y = V_e \frac{k'_a}{1 + K_a \frac{1}{K} P_2^{\frac{x}{2}}} \left(P_1 - \frac{1}{K} P_2^{\frac{x}{2}}\right) t$$

2 - Demi-réaction externe

- *type n* :

$$Y = \frac{1}{\alpha} V_e k'_e K_a K_i \frac{\left(P_1 - \frac{1}{K} P_2^{\frac{x}{2}}\right)}{1 + K_a P} t$$

- *type p* :

$$Y = \frac{1}{\alpha} V_e k'_e K_a \left(\frac{P_1 - \frac{1}{K} P_2^{\frac{x}{2}}}{1 + K_a P}\right) t$$

3 - Demi-réaction interne

- *type n* :

$$Y = \frac{1}{\alpha} V_e k'_i \left[1 - \left(\frac{1}{K} \frac{P_2^{\frac{x}{2}}}{P_1}\right)^{\frac{1}{\alpha y}}\right] t$$

- *type p* :

$$Y = \frac{1}{\alpha} V_e k'_i (K_a K_e)^{\frac{1}{\alpha y}} \left[\left(\frac{P_1}{P_2^{\frac{x}{2}}}\right)^{\frac{1}{\alpha y}} - \left(\frac{1}{K}\right)^{\frac{1}{\alpha y}}\right] t$$

4 - Diffusion

- *type p* : $Y^2 = \frac{2}{\alpha} V_e D (K_a K_e)^{\frac{1}{\alpha y}} \left[\left(\frac{P_1}{P_2^{\frac{x}{2}}} \right)^{\frac{1}{\alpha y}} - \left(\frac{1}{K} \right)^{\frac{1}{\alpha y}} \right] t$

- *type n* : $Y^2 = \frac{2}{\alpha} V_e D (K_i)^{\frac{1}{\alpha y}} \left[1 - \left(\frac{1}{K} \frac{P_2^{\frac{x}{2}}}{P_1} \right)^{\frac{1}{\alpha y}} \right] t$

Remarque : Dans ce dernier cas, $(K_i)^{\frac{1}{\alpha y}} = K_i^*$, constante d'équilibre de la demi-réaction interne écrite suivant le type de défaut (réf. 2)

$$\frac{a}{b} M \rightleftarrows \frac{a}{b} \langle M^{m+} \rangle^o_{m+} + \langle ge^- \rangle^o_{g-}$$

ou $M \rightleftarrows (M)$

ANNEXE III

Vitesse des processus de diffusion (défauts totalement ionisés) :

On note par z le nombre de charge du défaut

1 - Type n

$$Y^2 = \frac{2}{\alpha}(z+1)\, V_e\, D\, K_i^* \left[1 - \frac{1}{K}\left(\frac{P_2^{\frac{x}{2}}}{P_1}\right)^{\frac{1}{\alpha y(z+1)}}\right] t$$

2 - Type p

$$Y^2 = \frac{2}{\alpha}(z+1)\, V_e\, D\, K_a K_e \left[\left(\frac{P_1}{P_2^{\frac{x}{2}}}\right)^{\frac{1}{\alpha y(z+1)}} - \left(\frac{1}{K}\right)^{\frac{1}{\alpha y(z+1)}}\right] t$$

S Y M B O L E S

Dans ce mémoire, nous représentons les défauts ponctuels de structure à l'aide de la formulation de BESSON (58).

Y : épaisseur de la couche de produit formé

a, b, x, y : coefficients stoéchiométriques affectés aux différents éléments M, G et G' dans les composés M_aG_b et G'_xG_y

m : valence du métal M dans le composé M_aG_b

g, g' : valences de G et G' dans le composé G'_xG_y

V_e : volume équivalent du solide M_aG_b

D : coefficient de diffusion

s : site d'adsorption

P_1, P_2 : pressions des gaz G'_xG_y et G'_2

k'_a : constante de vitesse de sorption du gaz G'_xG_y

k'_e, k'_i : constantes de vitesse de demi-réaction externe et de demi-réaction interne

K_a, K_e, K_i : constantes d'équilibre de sorption, de demi-réaction externe et de demi-réaction interne

K_i^* : constante d'équilibre de la demi-réaction interne formulée de façon à ne produire (ou ne consommer) qu'un seul défaut

α : constante : $\alpha = 1$ dans le cas d'une diffusion gazeuse

$\alpha = \frac{a}{b}$ dans le cas d'une diffusion métallique.

k : constante de vitesse de la réaction globale

z : nombre de charge des défauts ponctuels de structure

K : constante égale au produit $K_a K_e K_i$

B I B L I O G R A P H I E

1) - A. PELLOUX, thèse Grenoble 1969

2) - Y. PAULEAU, thèse Grenoble 1969

3) - P. SARRAZIN, thèse Grenoble 1968

4) - J. TEGART, Polissage électrochimique des métaux

5) - G. FERON, thèse Grenoble 1963

6) - J.P. SANTON, thèse Grenoble 1965

7) - Y. LAGARDE, thèse Grenoble 1970

8) - J. VIGNERON, thèse Grenoble 1970

9) - H.L. RITTER et L.C. DRAKE,
Ind. Eng. Chem. Analyt. Edn. 17 (1945) p. 782

10) - N. OZANNE, thèse Grenoble 1968

11) - E. WEBER et W.M. BALDWIN, J. of Metals, 4 (1952) p. 854

12) - M. CAILLET, thèse Grenoble 1963

13) - Th. KATZ, Ann. Chimie 5, (1950) p. 12

14) - ADDINK, Nature 157 (1946) p. 764

15) - H. CABRERA, J. TERRIEN et J. HAMON
C.R. Acad. 224 (1947) p. 1556

16) - HARTMAN, HOFMAN et STAHL
Z. für Erzberg. Metallhüttenw. 11 (1958) p. 151

17) - J. KEEZER, J. BOWMAN et S. BECKER
J. Appl. Phys. 39 (1968) p. 20

18) - A.V. PAMFILOV, E.G. IVANCHEVA et P.V. DROGOMIRETSKII
Zh. Fiz. Khim. 41 (1967), p. 1072

19) - N.B. PILLING et R.E. BEDWORTH
J. Inst. Met. 29 (1923) p. 529

20) - P. SABATIER et J.B. SENDERENS, C.R. 114 (1892) p. 1429
et 120 (1895) p. 619

21) - P. SABATIER et J.B. SENDERENS
Ann. Chim. Phys. 7 (1896) p. 348

22) - L. HACKSPILL, J. BESSON et A. HEROLD
Chimie Minérale (1), PUF 1968

23) - P. SABATIER et J.B. SENDERENS, C.R. 115 (1892) p. 237

24) - P. EHRLICH, Z. Electrochem. 45 (1939) p. 363

25) - P. EHRLICH, Z. Anorg. Chem. 247 (1941) p. 53

26) - H.T. CLARK, Trans. Amer. Inst. min. Engrs. 185 (1949)p.588

27) - E.S. BUMPS, H.D. KESSLER et M. HANSEN
Trans. Amer. Soc. Met. 44 (1952) p. 518

28) - I.I. KORNILOV, V.V. VAVILOVA, L.E. FYKIN, R.P. OZEROV,
S.P. SOLOWIEV et V.P. SMIRNOV, Met. Trans. 1 (1970) p. 2569

29) - S. ANDERSON, B. COLLEN, U. KUYLENSTIERNA et A. MAGNELI
Acta Chem. Scand. 11 (1957) p. 1641

30) - S. ANDERSON, B. COLLEN, G. KRUUSE, U. KUYLENSTIERNA,
A. MAGNELI, H. PESTMALIS et S. ASBRINK,
Acta Chem. Scand. 11 (1957) p. 1653

31) - B. HOLMBERG, Acta Chem. Scand. 16 (1962) p. 1246

32) - P. KOFSTAD, J. Phys. Chem. Solids, 23 (1962) p. 1579

33) - A.E. JENKINS, J. Inst. Met. 82 (1953) p. 213

34) - A.E. JENKINS, J. Inst. Met. 84 (1955) p. 1

35) - W. KINNA et W. KNORR, Z. Metallk. 47 (1956) p. 594

36) - T. HURLEN, Acta Chem. Scand. 13 (1959) 365

37) - J. STRINGER, Acta Met. 8 (1960) p. 758

38) - J. STRINGER, J. Less. Common Met. 6 (1964) p. 207

39) - P. KOFSTAD, P.B. ANDERSON et O.J. KRUDTAA,
J. Less. Common Met. 3 (1961) p. 89

40) - P. KOFSTAD, K. HAFFE et H. KJOLLESDAL,
Acta Chem. Scand. 12 (1958) p. 239

41) - P.H. MORTON et W.M. BALDWIN, Trans. A.S.M. 44 (1952) p.1004

42) - E.A. GULBRANSEN et K.F. ANDREW, Met. Trans. 185 (1949)p.741

43) - M. SIMNAD, A. SPILNERS et G. KATZ, J. Met. 7 (1955) p. 645

44) - Fiche ASTM n° 11 218

45) - O. KUBASCHEWSKI et E.L.L. EVANS, Metallurgical thermochemistry, Pergamon Press, Londres (1958)

46) - J. BELLE et M.W. MALLETT, J. Electrochem. Soc.
101 (1954) p. 339

47) - J. LORIERS, C.R. 231 (1951) p. 522

48) - J. LORIERS, Rev. Metall. 49 (1952) p. 801

49) - W.W. WEBB, J. NORTON et C. WAGNER
J. Electrochem. Soc. 103 (1956) p. 107

50) - J. LORIERS, C.R. 234 (1952) p. 91

51) - D. LEVESQUE et D. CUBICCIOTTI
Am. Chem. Soc. 73 (1951) p. 2028

52) - W.S. GULBRANSEN et W.Y. SONG
J. Phys. Chem. 51 (1947) p. 1087

53) - W.W. SMELZER, J. Electrochem. Soc 103 (1956) p. 209

54) - W.W. SMELZER et M.T. SIMNAD
Acta Met. 5 (1957) p. 320

55) - D. CUBICIOTTI, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) p. 557

56) - S.J. GREGG et W.B. JEPSON, J. Inst. Met. 87 (1959) p. 187

57) - E.W. HAYCOCK, J. Electrochem. Soc. 106 (1959) p. 771

58) - J. BESSON, J. Chim. Phys. 62 (1965) p. 937

TABLE DES MATIERES

ETUDE COMPARATIVE DE L'OXYDATION DU PLOMB ET DU TITANE PAR L'OXYGENE ET LES OXYDES D'AZOTE (II) et (IV)

INTRODUCTION 1

Chapitre I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES 6

I - Mise en oeuvre des matières premières 6

1 - Les gaz 6
2 - Les échantillons métalliques 6

II - Dispositif expérimental 8

1 - La thermobalance Mc. Bain 8
2 - La thermobalance Cahn 9

III - Etude des éprouvettes après réaction 9

1 - Nature des produits formés 9
2 - Etude de la structure des produits et du métal après réaction 10
a. Gradient de concentration en oxygène
b. Porosité des produits formés
c. Aspect des couches de produits formés

Chapitre II - OXYDATION DU PLOMB 11

1 - Etude bibliographique 11

1 - L'oxyde PbO 11
2 - L'oxydation du plomb 13

II - Oxydation par l'oxygène 13

1 - Loi cinétique 14
2 - Influence de la température 14
3 - Influence de la pression d'oxygène 15

III - Oxydation par le monooxyde d'azote 15

1 - Produit formé 15
2 - Loi cinétique 15
3 - Influence de la température 16
4 - Influence de la pression 16

IV - Oxydation par le dioxyde d'azote 16

1 - Produit formé 16
2 - Loi cinétique 17
3 - Influence de la pression 17

4 - Influence de la température 18
5 - Produits formés à la température de 200°C 18
6 - Adsorption du dioxyde d'azote sur le plomb 18

V - Comparaisons et discussion 19

1 - Période parabolique 19
a. Oxygène et monooxyde d'azote
b. Dioxyde d'azote

2 - Période initiale de l'oxydation 22

VI - Conclusion 24

Chapitre III - OXYDATION DU TITANE 25

I - Oxydation par l'oxygène 25

1 - Le système titane-oxygène 25
2 - Etude cinétique de l'oxydation 26
a. Bibliographie
b. Résultats expérimentaux

II - Oxydation par le monooxyde d'azote 28

1 - Résultats expérimentaux 28
a. Courbes cinétiques
b. Produits formés
c. Influence de la température
d. Influence de la pression
e. Mise en évidence d'un gradient de concentration en oxygène dans le métal
f. Porosité des produits formés

2 - Discussion 33
a. Premier stade linéaire
b. Stade intermédiaire d'allure parabolique
c. Deuxième période linéaire

3 - Conclusion 39

III - Réaction du titane avec le dioxyde d'azote..... 39

1 - Courbes cinétiques 39
2 - Produit formé 40
3 - Conclusion 40

CONCLUSION GENERALE 41

ANNEXE I 42

ANNEXE II 43

ANNEXE III 45

SYMBOLES

BIBLIOGRAPHIE 46

VU

Grenoble, le

Le Président de la thèse

J. BESSON

VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

Le Président de l'Université
Scientifique et Médicale

M. SOUTIF